Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

152. BAND, 1.—3. HEFT

MIT 32 ABBILDUNGEN IM TEXT UND EINEM PORTRÄT

(ABGESCHLOSSEN AM 28. JULI 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 152 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1—3

Originalabhandlungen — Seite

Professor Dr. **Albin Kurtenacker** zum 70. Geburtstag 1

Balliczo, H., und **H. Schiffner,** Eine neue gravimetrische Fluorbestimmung. Die Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnchlorid. Mit 1 Textabbildung . 3

Cruse. K., und **G. Nettesheim,** Zur elektrochemischen Schnellanalyse des Aluminiums in Aluminatlaugen. Mit 7 Textabbildungen 19

Denk. G., R. Dunkel und **C. Keller,** Fällung und Bestimmung von Strontium als sekundäres Phosphat. 31

Diemair, W., H. Janecke und **Mohamed Hassib Hafez Ragab,** Kritische Überprüfung der papierchromatographischen l-Ascorbinsäure-Bestimmungsmethoden 36

Doppler, G., und **R. Patzak,** Die Bestimmung von Chrom(III)-salzen mit Komplexon III (EDTA). Mit 3 Textabbildungen 45

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

152. BAND

MIT 56 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND EINEM PORTRÄT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 152. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Professor Dr. **Albin Kurtenacker** zum 70. Geburtstag. (Mit einem Porträt) . 1

Balleзo, H., und **G. Doppler,** Erdalkalianalyse. 2. Teil. Trennung und Bestimmung unter Zuhilfenahme des Fällungsaustausches und der Komplexbildung durch Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA). Mit 3 Textabbildungen 321

Balleзo, H., und **H. Schiffner,** Eine neue gravimetrische Fluorbestimmung. Die Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnchlorid. Mit 1 Textabbildung . . 3

Berkhout, H. W., Über die Bestimmung von Kalium als Perchlorat in Mischdüngern. Mit 1 Textabbildung 248

Breyhan, Th., Eine Mikromethode zur Stickstoffbestimmung. Mit 1 Textabbildung 412

Cruse, K., und **G. Nettesheim,** Zur elektrochemischen Schnellanalyse des Aluminiums in Aluminatlaugen. Mit 7 Textabbildungen 19

Denk, G., R. Dunkel und **C. Keller,** Fällung und Bestimmung von Strontium als sekundärem Phosphat 31

Diemair, W., H. Janecke und **Mohamed Hassib Hafez Ragab,** Kritische Überprüfung der papierchromatographischen l-Ascorbinsäure-Bestimmungsmethoden 36

Doppler, G., und **R. Patzak,** Die Bestimmung von Chrom(III)-salzen mit Komplexon III (EDTA). Mit 3 Textabbildungen 45

Feigl, F., Tüpfelreaktionen zur Prüfung von Filterpapieren 52

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. IV. Mitteilung. Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure. Mit 4 Textabbildungen 56

Flaschka, H., und **H. Abdine,** Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider 77

Flaschka, H., und **M. Y. Farah,** Eine neue, hochselektive Methode zur photometrischen Bestimmung des Zirkoniums. Mit 6 Textabbildungen 401

Freytag, H., Die Pyridinring-Spaltung als analytischem Prinzip 86

Gassner, K., Aluminiumbestimmung mit 8-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen, Calcium und Phosphorsäure 417

Gassner, K., und **H. Friedel,** Turbidimetrische Sulfatbestimmung in Phosphorsäure und phosphorsauren Salzen 420

Geilmann, W., und **R. Neeb,** Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen von Platinmetallen. 1. Neue colorimetrische Bestimmungsverfahren für Osmium und Ruthenium 96

Hartkamp, H., und **H. Specker,** Papierchromatographische Kationentrennungen. I. Die Trennung der Erdalkalichloride im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran-Wasser-Salzsäure. Mit 2 Textabbildungen 107

Holluta, J., und **H. Meissner,** Die jodometrische Dead-stop-Chlorbestimmung und die Chlorcolorimetrie in der Wasserchemie. Mit 3 Textabbildungen . . 112

Jentzsch, D., Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. VIII. Mitteilung. Zusammenfassung der allgemeinen Arbeitsprinzipien . . 134

Joshi, M. K., A Thiocyanate-Ceriometric Determination of Silver and Copper 355

Klement, R., und **A. Kühn,** Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn durch Anionenaustausch 146

Seite

Mukherji, A. K., and **A. K. Dey,** Ammonium Aurin Tricarboxylate as a Reagent in Inorganic Analysis. Part I. Colour Reactions with Metallic Ions 424

Musil, A., und **H. Reimers,** Einfache Natriumbestimmung durch Ionenaustauscher Lewatit S 100. Mit 2 Textabbildungen 154

Neeb, R., Der mikrochemische Nachweis des Osmiums mit Phosphonium- und Arsoniumverbindungen. (Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle II). Mit 3 Textabbildungen 158

Neumann, F., Bestimmung der Rohfaser in Hefe 162

Pietsch, R., Die Fällung von Uran mit Arsanilsäure 168

Rády, G., und **L. Erdey,** Komplexometrische Wismutbestimmung 253

Rao, G. Gopala, V. Narayana Rao and **G. Somidevamma,** Volumetric Titration of Iron III-Salts with Disodium EDTA, using Fe^{II}-Cacotheline as Indicator 346

Rao, G. Gopala, and **T. P. Sastri,** Induced Reactions in Dichrometry. With Hydroquinone as Inductor 270

Rao, G. Gopala and **T. P. Sastri,** Induced Reactions in Cerimetry. Part I. . . 351

Schäfer, H., und **R. Gruehn,** Studie zur oxydimetrischen Eisen(II)-Bestimmung in Gegenwart von Bromid 172

Specker, H., und **W. Doll,** Photometrische Eisenbestimmung in Reinmetallen, Legierungen und NE-Erzen nach Abtrennung durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln 178

Stipanits, P., und **F. Hecht,** Zum Nachweis des Germaniums mit Phenylfluoron und zur Konstitution der Komplexverbindung. Mit 1 Textabbildung 185

Tannenberger, R., Beitrag zur Asphaltanalytik bei Braunkohlenteeren und Hydrierprodukten 193

Verma, M. R., S. D. Paul and **K. C. Agrawal,** New Reagents for Determinations of Thorium. Part I. Hydroxy and Methoxy Derivatives of Cinnamic Acid 427

Werner, E., und **N. Konopik,** Polarographische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Chlorit. Mit 3 Textabbildungen 203

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. I. Mitteilung. Allgemeines über das Reagens 259

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Quecksilbers 262

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. III. Mitteilung. Die Bestimmung des Bleis 266

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. IV. Mitteilung. Die Bestimmung des Kupfers 338

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. V. Mitteilung. Die Bestimmung des Cadmiums 342

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis des Kobalts mit Alkalirhodanid und Tri-n-butylamin 241

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis des Kobalts mit Alkalicyanat und Tri-n-butylamin 245

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Darstellung und Messung künstlicher Radioelemente (Ch. Fisher) 213

Konduktometrische Titrationen mit Dimethylglyoxim (J. L. Hall, J. A. Gibson jr., O. H. Phillips und R. P. Wilkinson; K. Nakano, R. Hara und

Seite

K. Yashiro; J. L. Hall und J. A. Gibson jr.; J. L. Hall, J. A. Gibson jr., H. O. Phillips und F. E. Critchfield) 213

Thermische Capillaranalyse (F. J. Lauer) 214

Chromatographie von Gasen und Dämpfen (D. H. James und C. S. G. Phillips; D. H. James und C. S. G. Phillips; J. H. Griffiths und C. S. G. Phillips; A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips und D. T. Price; G. Dijkstra, J. G. Keppler und J. A. Schols; J. G. Keppler; A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und P. Zaal; A. T. James und A. J. P. Martin; N. H. Ray; F. H. Pollard und C. J. Hardy; J. Janák; J. Janák). Mit 3 Textabbildungen 214

Benutzung eines Remissionszusatzgerätes zur Aufnahme von Excitationsspektren (C. A. Lermond und L. B. Rogers) 433

Radiometrische Analyse (H. Götte und G. Theis; G. v. Hevesy und F. A. Paneth; O. Riedel; H. Götte und G. Theis) 434

Präzisionsmessungen mit der Glaselektrode (A. K. Covington und J. E. Prue; A. K. Covington und J. E. Prue) 434

Elektrometrische Titrationen zwischen zwei polarisierten Elektroden zweiter Art (S. Samson; G. J. Janz und N. Taniguchi; F. Fianda und K. Nagel). Mit 1 Textabbildung 435

Automatische, differentielle potentiometrische Titrationen (H. V. Malmstadt und E. R. Fett; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) 435

Amperometrische Analyse (K. Schwabe und H. Sieber). Mit 1 Textabbildung 436

Vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige bei potentiometrischen und amperometrischen Messungen (W. C. Purdy, E. A. Burns und L. B. Rogers) 436

Dead-stop-Titrationsmethode (C. A. McCauley und W. J. Gresham; R. Kieselbach) 437

Coulometrische Titrationen (D. D. de Ford; F. Tödt; G. E. Gerhardt, H. C. Lawrence und J. S. Parsons; C. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman; J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick; E. Schwarz-Bergkampf und R. Reichert; R. Jeller; W. D. Shults II, P. F. Thomason und M. T. Kelley; N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley) 437

Säulenchromatographie (F. Baumann und W. J. Blaedel; C. J. Marvel und R. D. Rands; J. L. Hall; W. C. Kenyon, J. E. McCarley, E. G. Boucher, A. E. Robinson und A. K. Wiebe) 439

Papierchromatographie (J. Barrollier; J. Barrollier; H. Streuli; G. G. Blake; G. G. Blake; R. J. Magee und J. B. Headridge) 440

Gaschromatographie (A. T. James und A. J. P. Martin; J. H. Knox; D. H. Lichtenfels, A. A. Fleck und F. H. Burow; A. T. James und A. J. P. Martin) 441

Analytische Verwertungen der Demaskierung von Cyanoferrat(II) (F. Feigl und A. Caldas) 442

Metallfällungen und Farbreaktionen mit o-, m- und p-Amino- bzw. -Nitrophenylarsonsäuren (R. Pietsch; R. Pietsch) 443

Bestimmung von Chelatbildnern, Metallchelaten und freien Metall-Ionen (S. Siggia, D. W. Eichlin und R. C. Rheinhart) 444

Chloramin B als bromometrisches Reagens (R. Ch. Paul und A. Singh; R. Ch. Paul und A. Singh) 444

Anwendung von Chloramin T in der qualitativen Analyse (E. G. Maleeva) . . 444

Tüpfelanalyse (H. Malissa) 445

Induzierte Reaktionen in der analytischen Chemie (A. I. Medalia) 445

Fällung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der qualitativen Analyse (R. Belcher, J. P. G. Farr und J. E. B. Randles) 445

Seite

Verbesserungen des qualitativen Analysenganges unter Verwendung von Thiosalzen (I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. Vortmann; G. B. S. Salaria) 446

Kinetische Methoden der quantitativen Analyse (K. B. Jacimirskij; K. B. Jacimirskij) 447

Mitfällung von Thallium(I)-chlorid bei Fällung von Silberchlorid aus homogener Lösung (L. Gordon, J. I. Peterson und B. P. Burtt) 447

Darstellung und Eigenschaften von 2-Phenyloxin (G. Bocquet und R. A. Pâris) 447

Empfindlichkeit der Reaktionen einiger Metall-Ionen mit 7-Allyl-8-oxychinolin und 7-Allyl-8-oxy-5-nitrosochinolin (R. G. W. Hollingshead; R. G. W. Hollingshead) 448

Reaktionen des Amidoxims des Malonsäureamids (M. Kuraš und E. Ružička; Kuraš und E. Ružička) 448

Absorption von Kohlendioxyd aus der Luft bei Titrationen (A. M. Crestfield). Mit 1 Textabbildung 448

Gasometrische Titrationen (O. R. Gottlieb; O. R. Gottlieb; O. R. Gottlieb; O. R. Gottlieb). Mit 1 Textabbildung 449

p_H-Bereiche von Gemischen einfarbiger Säure-Base-Indicatoren (G. I. Michajlov) 450

Kaliumperjodat als volumetrisches Reagens (R. Ch. Paul und A. Singh; R. Lang) 450

Hydrochinon als reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse (V. Simon und J. Zýka; V. Simon und J. Zýka) 451

Automatisch arbeitende Laboratoriumsdestillationsapparatur (G. M. Cooke und B. G. Jameson) 452

Bürette mit Vorratsgefäß für luftempfindliche Lösungen (A. G. Hamlin). Mit 1 Textabbildung 452

Hochvakuum-Mikroexsiccator und Heizblock (E. Wiesenberger; J. Unterzaucher; E. Röscheisen und P. Brettner). Mit 1 Textabbildung 452

Apparatur für die zwanzigstufige Molekulardestillation (F. W. Melpolder, T. A. Washall und J. A. Alexander; R. S. Mulliken und W. D. Harkins; E. W. Fawcett und J. L. McCowen) 453

Zwischenstück für Filtrationen unter Unterdruck (L. Ginsburg und L. Gordon). Mit 1 Textabbildung 454

II. Analyse anorganischer Stoffe

Wasserstoffperoxyd (K. Damaschke und D. Winkelmann; D. Winkelmann; F. Tödt) 275

Kupfer (P. Wehber; H. Gotō und Sh. Ikeda; S. Sakuraba; R. Kubelka und F. Munk; R. S. Young) 275

Tüpfelnachweis für Silber (B. Sen und Ph. W. West) 277

Gold (Ph. W. West und T. C. McCoy; B. J. MacNulty und L. D. Woollard; B. J. MacNulty und L. D. Woollard) 277

Magnesium (S. I. Gusev, V. I. Kumov und A. M. Stroganova) 278

Zink-, Cadmium- und Quecksilberjodid (G. W. Watt und P. S. Gentile; G. W. Watt und J. B. Otto jr.) 278

Abtrennung des Zinks von Eisen und Nickel (J. Lowen und A. L. Carney; C. C. Miller und J. A. Hunter) 278

Quecksilber (Ph. W. West und McGee A. Duff; L. Erdey und I. Buzás; L. Erdey und I. Buzás; S. M. A. Azim und A. Rehman) 279

Aluminium (Z. Holzbecher; Z. Holzbecher; J. Kashima und M. Mutaguchi; W. Johannsen, E. Bobowski und P. Wehber; P. Wehber; Ch. V. Banks

Seite

und R. E. Edwards; H. H. Willard und L. Gordon; H. Levine und F. S. Grimaldi; J. S. Fritz und J. J. Ford) 280

Thermolyse der Neokupferronate von Yttrium und den Seltenen Erden (W. W. Wendlandt und J. M. Bryant; W. Wendlandt; A. I. Popov und W. W. Wendlandt) 282

Tüpfelnachweis für Cyanid-Ionen (F. Feigl und A. Caldas) 283

Zinn (K. Liška; V. Patrovský; S. T. Zenchelsky, J. Periale und J. C. Cobb) . 283

Amperometrische Bestimmung von Blei und Cadmium mit Mercaptobenzthiazollösung (J. Číhalík und E. Kudrnovská-Pavlíková; G. Spacu und M. Kuráš) 283

Bestimmung von Blei(II), Selen(IV), Tellur(IV) und Chrom(III) (I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und Mitarb.) 284

Gravimetrische und volumetrische Bestimmung von Titan, Zirkonium und Hafnium mit Kupferron in fluorid- und phosphathaltigen Lösungen (P. J. Elving und E. C. Olson; E. C. Olson und P. J. Elving) 285

Zirkonium (G. W. C. Milner und J. W. Edwards; G. W. C. Milner und P. J. Phennah) 285

Untersuchungen über die analytisch wichtigen Komplexe des Thoriums mit Oxalat (M. Bose und D. M. Chowdhury) 286

Polarographische Bestimmung von Nitrat (R. E. Hamm und C. D. Withrow) 286

Phosphate (J. Meissner; J.-P. Ebel und Mitarb.; H. Grunze und E. Thilo; W. Diller und J. Meissner; J. Meissner und W. Diller; J. B. Martin und D. M. Doty; J. J. Blum) 287

Colorimetrische Bestimmung von Antimon mit Rhodamin B (S. H. Webster und L. T. Fairhall; R. W. Ramette und E. B. Sandell) 287

Wismut (N. M. Lisicki und D. F. Boltz; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; V. Suk, M. Malát und O. Ryba; J. Cífka, M. Malát und V. Suk) 288

Vanadium (H. E. Palmer; B. Suseela; L. Erdey, K. Vigh und E. Bodor; L. Erdey, E. Bodor und I. Buzás; L. Erdey, I. Buzás und E. Bodor; W. M. Wise und W. W. Brandt; G. F. Smith) 357

Nachweis von elementarem Schwefel (F. Feigl und C. Stark) 360

Komplexometrische Sulfidbestimmung (P. Kivalo) 360

Oxydimetrische Methoden zur volumetrischen Sulfitbestimmung (K. Bhaskara Rao und G. Gopala Rao) 360

Sulfat (L. Szekeres und E. Bakács-Polgár; P. Blanc, P. Bertrand und L. Liandier) 361

Spektrophotometrische Bestimmung von Tetrathionat (O. A. Nietzel und M. A. DeSesa) 361

Trennung der Selenat-, Selenit-, Tellurat- und Tellurit-Ionen durch Chromatographie und Ionophorese auf Papier (F. Veselý, F. Šmirous und J. Vepřek-Šiška; M. Lederer und F. L. Ward) 362

Photometrische Mikrobestimmung von Tellur mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (H. Bode; H. Gotô und Y. Kakita) 362

Uran (G. S. Deshmukh und M. K. Joshi; R. M. Chapin; J. J. Lingane und R. T. Iwamoto; P. Arthur und J. F. Donahue; J. J. Lingane; Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub; Ch. L. Rulfs, A. K. De, J. Lakritz und P. J. Elving; K. S. Venkateswarlu und Bh. S. V. Raghava Rao; N. Eswaranarayana und Bh. S. V. Raghava Rao). Mit 1 Textabbildung 363

Halogene (J. P. Mehlig; N. Ikeda; W. Funasaka, M. Kawane, T. Kojima und Y. Matsuda; W. J. Kirsten; M. I. Sherman und J. D. H. Strickland; L. Erdey und F. Szabadváry; L. Erdey und F. Szabadváry) 365

Eisen (M. Yana, H. Mochizuki, R. Kajiyama und T. Misaki; I. M. Issa und A. M. Daess; A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Amin) 367

Seite

Kobalt (E. Lyons; R. Lundquist, G. E. Markle und D. F. Boltz; M. Maki; M. Maki; P. Kivalo) 367

Platinmetalle (G. H. Ayres, B. L. Tuffly und J. S. Forrester; N. C. Sogani und S. C. Bhattacharya; R. F. Wilson und L. E. Wilson; Ch. V. Banks und D. T. Hooker; A. D. Westland und F. E. Beamish; W. M. MacNevin und O. H. Kriege; M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov; O. I. Milner und G. F. Shipman; G. H. Ayres und A. S. Meyer; A. S. Meyer und G. H. Ayres) 368

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Kohlenstoff (V. G. Vasiljev) 289

Stickstoff (S. Ohashi; T. Kiba, S. Ohashi, T. Takagi und Y. Hirose; S. Ohashi; J. P. Dixon). Mit 1 Textabbildung 289

Phosphor (D. W. Brite) 291

Sauerstoff (A. Hintermaier und R. Grützner; W. Zimmermann; T. S. Lee und R. Meyer). Mit 1 Textabbildung 291

Nachweis und Bestimmung des Schwefels in einigen organischen Verbindungen (L. Rosenthaler) 293

Halogenbestimmung (E. C. Cogbill und J. J. Kirkland; W. Clark; B. Cunningham, P. L. Kirk und S. C. Brooks; R. Belcher, J. E. Fildes und A. M. G. MacDonald; E. W. Peel, R. H. Clark und E. C. Wagner; W. H. Rauscher; R. Belcher und J. C. Tatlow; A. S. Inglis; R. E. Banks, F. Cuthbertson und W. K. R. Musgrave; R. Belcher, A. M. G. MacDonald und A. J. Nutten) 293

2. Qualitative und quantitative Analyse

Emissionsspektroskopie organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung (H. Schüler und L. Reinebeck; H. Schüler) 295

Verbesserungen von Nachweisen in der organischen Tüpfelanalyse (F. Feigl und C. Stark; F. Buscarons, J. Marín und J. Claver) 296

Wirkung der Schwefelsäure bei Farbreaktionen organischer Verbindungen (F. Feigl und R. Moscovici; F. Feigl und L. Hainberger) 297

Anwendung der Cerimetrie in der organischen Mikroanalyse (T. Takahashi, K. Kimoto und H. Sakurai; A. Gädeke; W. N. Carson) 297

Absorption organischer Dämpfe durch wasserfreies Magnesiumperchlorat (A. L. Bacarella, D. F. Dever und E. Grunwald) 298

Nachweis kleiner Mengen Wasser in organischen Flüssigkeiten (F. Nesh) . . 299

Bestimmung organischer Basen in Form ihrer Jodowismutate (B. Buděšínský) 299

Hochfrequenztitrimetrische Bestimmungen organischer Basen sowie von Phenolen und Enolen (E. S. Lane; J. P. Dowdall, D. V. Sinkinson und H. Stretch; F. W. Jensen und A. L. Parrack; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 300

Bestimmung des Sättigungsgrades organischer Verbindungen (R. R. Allen) 300

Polarographische Bestimmung von Vinylverbindungen (Sh. Usami) 300

Polarographische Studien an Allylhalogeniden (A. Kirrmann und M. Peter) 301

Untersuchungen über die Ultrarot-Absorptionsspektren von Ozoniden (E. Dallwigk und E. Briner) 301

Bestimmung von Acetylenwasserstoff (L. Barnes jr. und L. J. Molinini) . . 301

Bestimmung von Alkoxylgruppen (W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky; Division of Analytical Chemistry, American Chemical Society). Mit 1 Textabbildung 302

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung von Methoxyl (A. P. Mathers und M. J. Pro) 303

Nachweis vicinaler Mercaptogruppen (D. H. Rosenblatt und G. N. Jean) . 303

Nachweis von Dicyan im Mikromaßstab (F. Feigl und L. Hainberger; A. S. Komarowsky und N. S. Poluektow) 304

Volumetrische Bestimmung von Cyanat (Sh. Takei) 304

Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff mittels der Fujiwara-Reaktion (L. Jenšovský; R. Mecke und F. Ostwald; E. Greinacher und F. Ostwald) 305

Versuche zur Trennung und Charakterisierung von Huminsäuren durch Papierelektrophorese und Hochspannungselektrophorese (F. Scheffer, W. Ziechmann und H. Schlüter; F. Scheffer, W. Ziechmann, H.-D. Becker und H. Schlüter). Mit 1 Textabbildung 305

Reinheitsbestimmung von Alkohol durch spektrophotometrische Messungen (S. Shichiji und M. Hayashi) 372

Farbreaktion tertiärer Amine mit Citronensäure (S. Ohkuma) 372

Reinheitsprüfung und Identifizierung der phosphororganischen Säuren (T. Weil) 373

Reaktion des Formaldehyds mit Leukomethylenblau (S. N. Bhattacharya und A. Ghose) 373

Chromatographie von Fettsäuren an Holzkohle (J. Cason und G. A. Gillies) 373

Trennung von gesättigten geradkettigen Fettsäuren (O. Perilä; A. J. G. Barnett und D. K. Smith) 374

Titrimetrische Bestimmung des Anhydridgehaltes von Carbonsäuren (J. B. Johnson und G. L. Funk) 374

Papierchromatographie ungesättigter Fettsäureester (Y. Inouye, M. Noda und O. Hirayama; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; Y. Inouye und M. Noda; R. G. Baker; R. Wegmann, P. F. Ceccaldi und J. Biez) . . . 374

Chromatographische Trennung verschieden stark bromierter Fettsäureester (D. R. Howton) 375

Chromatographische Trennung schwach polarer Substanzen, wie Harnstoff und seiner Derivate (N. Grubhofer und L. Schleith) 375

Amperometrische Bestimmung freier und als Chelat gebundener Äthylendiamintetraessigsäure (W. S. Wise und N. O. Schmidt) 376

Coulometrische Bestimmung von Trichloressigsäure neben Dichloressigsäure (T. Meites und L. Meites; P. J. Elving und C. S. Tang; L. Meites) . . . 376

Titrimetrische Bestimmung von Trichloracetat (W. A. Schneider jr. und L. E. Streeter) 376

Enzymatische Bestimmungsmethode der L(+)-Milchsäure (G. Pfleiderer und K. Dose; E. Racker; G. Beisenherz, H. J. Boltze, T. Bücher, R. Czock, K. H. Garbade, E. Meyer-Arendt und G. Pfleiderer) 377

Spektrophotometrische Bestimmung von Brenztraubensäure (F. B. Straub; S. Berntsson) 377

Bestimmung von Oxalsäure (G. Gopala Rao und G. Aravamudan; G. Gopala Rao und V. M. Rao; J. Bergerman und J. S. Elliot) 378

Nachweis von Oxamid, Guanidin und Guanidinderivaten in der Tüpfelanalyse (F. Feigl und C. C. Neto) 378

Cerimetrische Bestimmung von Glycerin und Glykol (N. N. Sharma und R. C. Mehrotra; N. N. Sharma und R. C. Mehrotra) 379

Papierelektrophorese von Polyalkoholen (D. Groß; D. Groß) 379

Mikrobestimmung von Citronensäure (B. McArdle; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone; T. G. Taylor) 380

Polarometrische Titrationsverfahren für Citrat und Tartrat (J. Zýka) . . . 381

Seite

Trennung von Zuckergemischen durch zweidimensionale Papierchromatographierung (D. Hamerman, K. W. Bartz und A. Reife) 381
Experimentelle Bedingungen für die quantitative Bestimmung von Methylpentosen und Ketohexosen nach der Anthronmethode (J. H. Helbert und K. D. Brown) 381
Glucosebestimmung nach Hagedorn und Jensen (B. v. Issekutz und J. v. Both; E. Paschke) 382
Prüfung von Glucose auf beigemengte Saccharose (S. Vach und F. Horák). 382
Papierelektrophorese von Oligosacchariden (D. Groß; D. Groß) 382
Trennung von Fluoranthen und Chrysen durch Molekulardestillation (A. Cantoni, J. Feldman und M. Orchin; K. C. D. Hickman) 382
Analyse gewisser alkylierter Phenolmischungen durch Bromierung (W. L. Spliethoff und H. Hart) 383
Analyse der C_7- und C_8-Homologen des Phenols durch Verteilungschromatographie und UV-Spektralphotometrie (R. M. Pearson; R. J. Zahner und W. B. Swann) 383
Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure nebeneinander (W. F. Koppeschaar; L. D. Johnson, W. M. McNabb und E. C. Wagner) . . . 384
Colorimetrische Bestimmung von Benzidin (R. G. Rice und E. J. Kohn). . 384
Trennung und Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren (J. Gasparič, J. Petránek und M. Večeřa) 385
Selektiver Nachweis von Chloranil (F. Feigl, V. Gentil und J. E. R. Marins; R. P. P. Colmant; A. L. le Rosen, R. T. Moravek und J. K. Carlton). . 385
Elektrophoretische Trennung und Bestimmung von Flavinen (P. Cerletti und N. Siliprandi; N. Siliprandi, D. Siliprandi und H. Lis; P. Flodin und J. Porath) 386
Bestimmung von Pantoinsäure und einiger Vorstufen der Biosynthese von Pantothensäure (A. Matsuyama) 386
Trennung von Indolderivaten durch Kreispapierchromatographie (H. C. Chakrabartty und S. P. Sen) 387
Colorimetrische und UV-spektrophotometrische Bestimmung von 5-Oxindolessigsäure (P. Correale) 387
Bestimmung von 8-Oxychinolin und einiger seiner Derivate (B. Buděšínský) 387
Bestimmung von Uracil und Thymin (J. R. Fresco und R. C. Warner). . 388

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Titration bei der Bestimmung der Rohfaser (H. Thaler; H. Fincke und H. Thaler) 217
Bestimmung des Gasgehaltes (Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlendioxyd) in emulsionsartigen, glasverpackten Lebensmitteln wie Mayonnaise, Salatsauce und Senf (N. S. Yanick) 218
Bestimmung von Butyloxyanisol und Propylgallat in Lebensmittelantioxydantien (K. B. Whetsel, W. E. Roberson und F. E. Johnson) . . . 218
Chromatographische Bestimmung der Anthocyanfarbstoffe in Trauben und Wein (P. Dupuy und J. Puisais; J. Amiel, P. Dupuy und M. Nortz). . 218
Bestimmung von Perchloräthylen in Früchten (J. Deshusses und P. Desbaumes) 219
Papierchromatographischer Nachweis der Salicylsäure in Tomatenkonserven (M. Vietti-Michelina) 219
Bestimmung des Säuregrades in Mehl (J. Terrier) 219

Seite

Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz (R. D. Hall, G. Harris und I. C. MacWilliam; J. P. Nielsen; G. W. Pucher, C. S. Leavinworth und H. B. Vickery; D. L. Morris) 220

Genauigkeit der Bestimmung der diastatischen Kraft in Malz und Gerste (H. Eschmann; M. Potterat und H. Eschmann) 220

Nachweis von fettlöslichen Farbstoffen in Fetten und Ölen (H. Lagoni und A. Wortmann; M. Mottier und M. Potterat; J. Deshusses und P. Desbaumes) 221

Nachweis von Penicillin in Milch und Molkereiprodukten (T. E. Galesloot). 221

Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokolade (P. Raymond; M. Potterat und H. Eschmann) 221

Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffeeaufgüssen (G. Böger; J. Pritzker und R. Jungkunz) 222

Nachweis der Abstammung von Fleisch in Wurstwaren mit Hilfe eines Antiserums (O. Bonnand und J.-P. Thiery) 222

Nachweis von Fischbotulismus (A. Behre) 222

Bestimmung der Alterung von Fischen mittels jodometrischer Titration (H. Truttwin; H. Truttwin) 223

Schnelle, serienmäßige Bestimmung von Glutaminsäure, Asparaginsäure und γ-Aminobuttersäure in Rübenmelasse (F. Schneider, E. Reinefeld und H. Müller; Th. Wieland und E. Fischer; T. Astrup, E. Olsen und A. Stage) 223

Vitamine (A. R. Rogers; R. A. Morton und F. Bro-Rasmussen; F. Bro-Rasmussen, W. Hjarde und O. Porotnikoff; F. Bro-Rasmussen, W. Hjarde und O. Porotnikoff; W. Hjarde; K. V. Giri und S. Balakrishnan; E. Kevei, M. Kiszel und M. Simek; W. J. Mader und R. G. Johl; F. A. Bacher, A. E. Boley und C. E. Shonk; M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. M. El-Sadr; H. Schmidt und Hj. Staudinger; W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt; W. I. Lyness und F. W. Quackenbush; F. Holtz, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold; H. Tschapke und H. Plessing) 223

Analyse von Wein (K. G. Bergner und H. Meyer; J. Mareca Cortes und M. de Campos Salcedo; P. Flesch und D. Jerchel; G. Denigès; J. Koch und G. Bretthauer; E. Bohm). Mit 1 Textabbildung 454

Bestimmung verschiedener Zucker in diätetischen Lebensmitteln (H. Hadorn und H. Suter; F. Th. van Voorst; H. Hadorn und T. v. Fellenberg; M. Potterat und H. Eschmann) 456

Papierchromatische Trennung von Aureomycin, Chlortetracyclin und Oxytetracyclin in Nahrungsmitteln (A. V. Stiffey und W. L. Williams; J. E. Grady und W. L. Williams) 457

Nachweis von fettlöslichen Teerfarbstoffen in Lebensmitteln (W. Lindberg) 457

Bestimmung von ätherischen Ölen aus Citrusfrüchten (W. Pilnik). 458

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Manometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff in Metallen (B. D. Holt; W. G. Smiley) 230

Bestimmung von Blei und Thallium in Erzen und Legierungen (I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul-Azim) 230

Sauerstoffbestimmung in Natrium und Natrium-Kaliumlegierungen mit Butylbromid (J. C. White, W. J. Ross und R. Rowan jr.; L. Silverman und M. Shideler) 230

Seite

Polarometrische Titration von Antimon in Bunt- und Weißmetall mit Kaliumdichromat (I. Bozsai) 231
Bestimmung von Aluminium, Blei und Zink in Bronze oder Messing (J. Kinnunen und B. Merikanto; J. Kinnunen und B. Wennerstrand) 231
Analyse der Lösungsrückstände von Silberlegierungen (E. R. Caley und Ch. D. Oviatt) 232
Oscillopolarographische Bestimmung von Blei und Cadmium in Zink und seinen Salzen (J. Doležal und P. Hofmann; J. Doležal und P. Hofmann) 232
Bestimmung von Wasserstoff in Aluminium und Aluminiumlegierungen nach der Lösungsmethode in Brom-Schwefelkohlenstoff (W. Mannchen und W. Fischer; P. E. Chrétien, H. A. Nipper und E. Piwowarski) 233
Phosphorbestimmung in Silicium (J. A. James und D. H. Richards) . . . 233
Bestimmung von Antimon, Blei und Zinn in Letternmetall (P. Ippoliti und E. Scarano; M. Giordani, P. Ippoliti und E. Scarano) 234
Eisen, Stahl (J. C. Shyne und E. R. Morgan; E. F. Runge, L. S. Brooks und F. R. Bryan; C. Elliot und J. W. Robinson; H. Krapp; H. Gotô und Y. Kakita; B. Bagshawe und A. L. Pill) 235
Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Nickel und Nickeleisenlegierungen (M. Pontet) 238
Flammenphotometrische Bestimmung des Lithiumgehaltes in Silicatgestein (R. B. Ellestad und E. L. Horstman) 238
Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten (A. K. Majumdar und S. Bannerjee) 239
Schnellbestimmung der Kieselsäure in Silicaten, Gesteinen, Erzen, Schlacken, feuerfesten Stoffen usw. (I. Sajó; F. Kordon; H. Gotô und Y. Kakita) 240
Radiochemische Bestimmung der wichtigsten natürlich radioaktiven Bestandteile in Erzen und Mineralien (J. N. Rosholt jr.) 240
Bestimmung von Eisenpentacarbonyl in handelsüblichem Kohlenmonoxyd (J. Sendroy jr., H. A. Collison und H. J. Mark) 388
Bestimmung von Spuren Kohlenoxysulfid in Kohlenwasserstoffgasen (R. E. Snyder und R. O. Clark; L. Brady) 389
Bestimmung der freien Stärke in granulierter Kartoffelstärke (W. R. Mullins, W. O. Harrington, R. L. Olson, E. R. Wood und M.-D. Nutting) 389
Fettbestimmung in Suspensionen der fettbildenden Hefe Rodotorula gracilis (J. Škoda und L. Šlechta) 390
Lichtelektrische Messung und Registrierung kleiner Wassermengen in Folien und organischen Flüssigkeiten (K. Hoffmann und L. Fischer) 390
Nachweis der Eindringtiefe von Pentachlorphenol in imprägniertem Holz (S. S. Sakornbut und H. L. Morill; W. Sandermann und G.-Z. Jonas) . 391
Bestimmung der Kationaustauschkapazität von Bodenproben (K. R. Holtzinger, J. R. McHenry und D. W. Rhodes; C. A. Bower und E. Truog) . 391
Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit (S. Spauszus) 391
Borbestimmung mit Chinalizarin in Pflanzen, Böden und Düngemitteln (K. Scharrer und H. Kühn; K. Scharrer, H. Kühn und J. Lüttmer) 392
Schädlingsbekämpfungsmittel (S. K. Majumder und S. V. Pingale; R. Hill und A. G. Jones; S. K. Freeman; M. S. Schechter, N. Green und F. B. la Forge; A. Schöberl und G. Wiehler) 392
Bestimmung von Nordihydroguajac-harzsäure in Larrea divaricata (J. O. Page; J. O. Page) 394
Identifizierung von in kosmetischen Präparaten verwendeten Farbstoffen (J. Deshusses und P. Desbaumes; J. Deshusses und P. Desbaumes; M. Mottier und M. Potterat) 395

Seite

Nachweis von Farbstoffen in Schuhcreme und Schuhwichse (J. Deshusses und P. Desbaumes; J. Deshusses und P. Desbaumes) 395
Literatur (Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute) . . 458
Wasser (I.-M. Ladenbauer, J. Korkisch und F. Hecht; L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht; E. J. Boell und S. C. Shen; J. R. Vallentyne; M. Tanaka; K. Sugawara, T. Koyama und K. Terada; W. Hancock und E. Q. Laws; M. S. Schechter und I. Hornstein; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; Ph. Wedgwood und R. L. Cooper; D. W. M. Herbert) . . . 459
Bestimmung von Acetat in galvanischen Zinkbädern (T. H. Whitehead und H. W. Wright) 463
Untersuchung von Kohlen mit Hilfe der UR-Spektroskopie (R. A. Friedel und J. A. Queiser) 463
Rationelle Analyse des mineralischen Bestandteiles der Braunkohle (I. A. Chrizman) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiet der Pharmazie

Literatur (K. Winterfeld und M. Rink) 306
Zusammenstellung von Literatur über papierchromatographische und zum Teil auch papierelektrophoretische Methoden für die pharmazeutische Praxis (H. Naumann) 306
Identifizierung und Analyse von Drogen mit Hilfe der Papierchromatographie (R. Paris und J.-P. Viejo; R. J. Williams und H. Kirby) . . . 306
Bericht über die Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der pharmazeutischen Chemie (V. Volkova) 307
Polarographische Bestimmung von Kupfer-Ionen in handelsüblichem Kupfer-Chlorophyllin (W. L. Wuggatzer und J. E. Christian; W. L. Wuggatzer und J. E. Christian) 307
Bestimmung von Quecksilberaminochlorid und Zinkoxyd nebeneinander in Salben (M. Rott und M. Neckář) 307
Bestimmung des Aluminium- und Calciumgehalts in Liquor Aluminii acetici (B. Schmitz) 308
Vergleichende Untersuchungen der Nitritbestimmungen durch Titration mit Permanganatlösung (W. Mohrschulz und K. Picha) 308
Komplexometrische Bestimmung von Bromoform in Sirupen (M. Šaršúnová und Čižmancová) 308
Rundfilterchromatographische Trennung der organischen Säuren (Sh. Ranjan und T. Raja Rao) 309
Polarographische Bestimmung von Histidin und Histamin in pharmazeutischen Präparaten (R. Zahradník, V. Mansfeld und B. Souček) 309
Literaturübersicht und Diskussion der mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung von Antibiotica, Vitaminen und Aminosäuren (D. A. Harris) . 310
Papierchromatographie und Ionophorese von Chloramphenicol (I. M. Hais, K. Macek und V. Francová) 310
Eine Methode zur Bestimmung von Erythromycin (M. Pesez) 310
Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten (A. R. Rogers; P. S. Stross und L. Brealey; H. Nield, W. C. Russel und A. Zimmerli) . 311
Trennung einiger Pharmaceutica von phenolischem Charakter (J. Valentin und K. Luthardt) 312
Identifikation, Trennung und Bestimmung von Digitalisglucosiden (O. Hrdý, Z. Jung und A. Šlouf; K. B. Jensen; G. Vastagh und J. Tuszon; K. B. Jensen und K. Tennöe; S. Rohatgi; W. Küssner, F. Reiff und H. W. Voigtländer; O. Töppel; H. Baljet; F. K. Bell und J. C. Krantz; M. Pesez) 312

Seite

Alkaloide (E. W. Grant und E. E. Kennedy; J. Levine und H. Fischbach; G. Wagner; J. Holubek; H. Baggesgaard-Rasmunssen; J. Volke und V. Volková; W. J. Saegers, J. D. Neuss und W. J. Mader; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; W. W. Garner, C. W. Bacon, J. D. Bowling und D. E. Brown; D. Banes; V. Parrák; M. Pöhm; M. Pöhm und L. Fuchs) . . 315

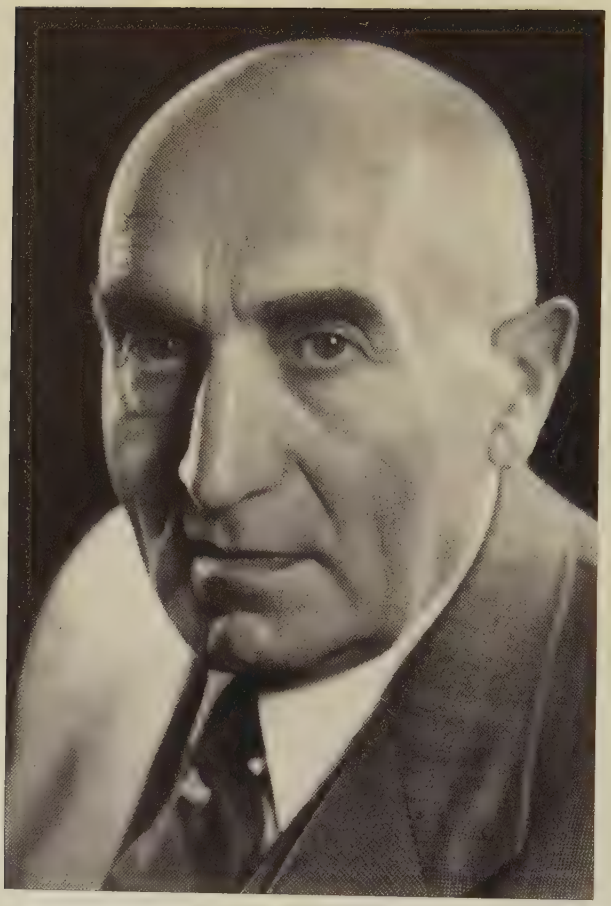
Trennung von Antihistaminica und von Lokalanaesthetica (J. Büchi und M. Soliva; R. Munier und M. Macheboeuf) 318

Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennung der Lokalanaesthetica der Procainreihe (G. Wagner und U. Zimmer; G. Wagner; G. Wagner) 319

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren (R. H. Hackman und M. Lazarus; M. T. Beck und P. Ébrév; V. Mareček; W. Grassmann, K. Hannig und M. Plöckl; W. Grassmann und K. Hannig; S. Moore und W. H. Stein; W. Grassmann und K. Hannig; W. Grassmann und K. v. Arnim; W. D. McFarlane und G. H. Guest; S. Winkler; F. J. Sowden; F. J. Sowden, D. I. Parker und H. J. Atkinson; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; T. L. Hardy, D. O. Holland und J. H. C. Nayler; L. Wiseblatt und W. B. McConnell; D. D. van Slyke, A. Hiller und D. A. MacFadyen; T. Winnick; J. Roche, R. Michel und J. Nunez; C. H. Bowden, N. F. MacLagan und J. H. Wilkinson; K. W. de Witt; C. G. Pope und M. F. Stevens; A. J. Woiwod; H. E. Carter und S. R. Dickman; L. F. Wiggins und J. H. Williams) 396

Namen- und Sachverzeichnis 465



Z. anal. Chem., Band 152

Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

Professor Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag

Am 12. August 1956 wird Herr Professor Dr. Albin Kurtenacker 70 Jahre und am gleichen Tage sind 10 Jahre verflossen, seitdem er seine ganze Arbeitskraft der Zeitschrift für analytische Chemie gewidmet hat, von der in diesem Zeitraum 25 Bände erschienen sind.

Albin Kurtenacker wurde am 12. August 1886 in Unter-Themenau (damals Österreich, später Tschechoslowakei) geboren. Er studierte an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, an der Techn. Hochschule Wien sowie an der Techn. Hochschule Delft Chemie. Bereits 1908 wurde er Assistent, legte seine Doktorprüfung 1911 ab und habilitierte sich im Jahre 1914. Von 1915—1918 diente er als Ing.-Offizier der Österreichischen Armee. Nach dem Kriege wurde er zum Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Brünn ernannt und übernahm später auch die Leitung der anorganischen Abteilung. Im Zusammenhang mit den politischen Ereignissen wurde er 1939 durch die nationalsozialistische Regierung aus seinem Hochschulamt entlassen. Nach dem Kriege mußte er 1945 auch noch seine Heimat verlassen und begann im August 1946 seine Tätigkeit am Chemischen Laboratorium Fresenius in Wiesbaden, an dem sein Vater in den Jahren 1877—1879 als Student und Assistent tätig gewesen war. Albin Kurtenacker übernahm die Vorlesungen über anorganische Chemie und analytische Chemie im Rahmen der Ausbildung der Chemotechniker und begann mit der Wiederherausgabe dieser Zeitschrift. Im Jahre 1952 gab er zum großen Bedauern aller Studierenden die Vorlesungen wieder auf, da ihn die Arbeit für die Zeitschrift voll in Anspruch nahm. Durch seine besonderen Erfahrungen und sein tief gegründetes Wissen auf dem Gebiet der analytischen und anorganischen Chemie, seine streng sachliche Kritik, verbunden mit großer menschlicher Güte, seine ständige Hilfsbereitschaft, werden auch in dem neuen Wirkungskreise Albin Kurtenacker ungewöhnliche Anerkennung, Achtung und Liebe entgegengebracht.

Kurtenackers wissenschaftliche Arbeiten sind bisher in etwa 60 Veröffentlichungen erschienen. Hierbei sind von besonderer Bedeutung seine Untersuchungen über Schwefelverbindungen, insbesondere Polythionate. Ein weiteres Arbeitsgebiet umfaßt die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Stickstoffverbindungen (Salpetrige Säure, Hydroxylamin, Hydrazin). Für Hydroxylamin und Hydrazin hat er besondere Analysenverfahren entwickelt. Die katalytische Wirkung der Vanadinsalze veranschaulichte er durch Modellreaktionen. Ein weiteres Arbeitsgebiet

sind Kobalt- und Nickelfluoride und Fluorid-Doppelsalze. Seine besonderen Erfahrungen wurden in dem Buch „Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels" (1938) publiziert, das dann im Jahre 1944 in USA nachgedruckt wurde. Zu „Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie" hat er wesentliche Abschnitte über Schwefel, Eisen, Kobalt, Nickel, beigetragen. Auch für den Schwefelband des „Gmelin" hat er einen Beitrag geleistet. In dem „Handbuch der analytischen Chemie" werden in Kürze die von ihm verfaßten Abschnitte über Polythionsäuren und Dithionsäure erscheinen, während das bereits fertiggestellte Manuskript über die Bestimmung der Stickstoffverbindungen durch die besonderen Zeitverhältnisse verlorengegangen ist.

Als ein Zeichen des Dankes und der Verehrung sind in diesem Heft Arbeiten aus dem Kreis der Kollegen, Freunde und früheren Mitarbeiter zusammengefaßt. Die außerordentlich gründliche und sorgfältige Arbeit, die von dem Jubilar in den vergangenen 10 Jahren für diese Zeitschrift geleistet worden ist, hat in weiten Kreisen der Autoren und Leser immer wieder Anerkennung gefunden und so danken auch Verlag und Mitherausgeber an dieser Stelle Albin Kurtenacker für seine unermüdliche Arbeit.

Wilhelm Fresenius Ferdinand Springer

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Eine neue gravimetrische Fluorbestimmung*

Die Zweiphasenfällung mit Triphenylzinnchlorid

Von

H. Ballczo und H. Schiffner

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Übersicht

Von den vielen bisher bekannt gewordenen gravimetrischen Fluorbestimmungsmethoden konnte kaum ein Verfahren all jenen Anforderungen entsprechen, die man an eine direkte gravimetrische Methode der Fluorbestimmung zu stellen hätte. Immer ist eine vorhergehende Abtrennung des Fluor-Ions selbst oder der meisten seiner Begleit-Ionen erforderlich. Dies wird sowohl durch die große Neigung des Fluor-Ions zur Komplexbildung als auch durch den Umstand, daß eine Reihe von Anionen, die das Fluor-Ion häufig begleiten, von den meisten Fluorfällungsreagentien ebenfalls mitausgefällt werden, verständlich. Die meisten dieser Verfahren sind zeitraubend und in ihrer Wirkung nicht immer befriedigend. So ist z. B. die soviel gerühmte Destillationsmethode zur Abtrennung des Fluor-Ions von seinen Begleit-Ionen keineswegs vollständig, da, wie F. W. Chapman[2] berichtet, neben Bor und Silicium auch Arsen und zu einem geringeren Anteil auch die Fluoride des Chroms, Rheniums, Selens, Antimons und Mangans in perchlorsaurer Lösung in das Destillat gelangen können. Andrerseits ist durch eine einfache Fällung der Hydroxyde mit verdünntem Ammoniak nur das Eisen quantitativ aus seinem Fluorkomplex abtrennbar. Aluminium wird hierbei je nach der vorhandenen Fluormenge nur zu einem mehr oder weniger großen Anteil ausgefällt.

Bis jetzt ist für das große Komplexbildungsbestreben des Fluor-Ions noch keine genügend schwer lösliche Fluorverbindung gefunden worden, um dieses direkt bei Anwesenheit störender Anionen bestimmen zu können. Dazu kommt noch, daß in fast allen anorganischen, schwerer löslichen Fluorverbindungen mehr als ein Fluoratom enthalten ist, was sich wieder für die erfaßbare Fluormenge nur im ungünstigen Sinne auswirkt. Dagegen sind schon seit geraumer Zeit eine Reihe schwer löslicher

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

Trialkyl- als auch Triarylzinnfluoride[5–10] bekannt geworden, die nicht nur ein Fluoratom je Molekül enthalten, sondern außerdem zufolge ihres viel größeren Molekulargewichtes einen viel günstigeren Umrechnungsfaktor besitzen. Von diesen ist das Triphenylzinnfluorid wohl am schwersten löslich und wurde daher auch im Jahre 1932 von N. Allen u. N. Furman[1] zur quantitativen Bestimmung des Fluor-Ions ausgewertet. Jedoch konnte diese Bestimmungsform bisher keine größere Bedeutung erlangen, da sich bei ihr eine Reihe von Schwierigkeiten ergab. Es wurde daher zunächst untersucht, inwieweit die seit den grundlegenden Arbeiten von E. Krause u. Mitarb. hinlänglich bekannten organischen Fluorverbindungen sich für eine direkte Bestimmung des Fluor-Ions eignen. Wenn auch keine der untersuchten bzw. hier nur angeführten Verbindungen einen Vorteil gegenüber dem von N. Allen u. N. Furman empfohlenen Triphenylzinnfluorid ergab, so soll doch hier ein kurzer Überblick über diese interessanten Verbindungen gegeben werden.

a) Aliphatische Zinnverbindungen

Die meisten Verbindungen der allgemeinen Formen R_3SnF sind in Wasser schwer löslich. Sie bilden sich beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von R_3SnX (X = Chlor, Brom) und einer alkoholisch-wäßrigen Lösung eines Fluorids. Ist R ein aliphatischer Rest, so sind die Verbindungen in organischen Lösungsmitteln teilweise löslich. Die Löslichkeit in Wasser nimmt im Gegensatz zur Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit steigender Kohlenstoffanzahl ab (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. *Löslichkeit von Trialkylzinnverbindungen*

Verbindung	Löslichkeit in Wasser mg/100 ml	Löslichkeit in Benzol mg/100 ml
Trimethylzinnfluorid . . .	850	50
Triäthylzinnfluorid . . .	180	30
Tripropylzinnfluorid . .	20	120
Triisobutylzinnfluorid . .	10	100
Triisoamylzinnfluorid . .	3,0	970
Trihexylzinnfluorid . . .	1,3	1180

Von diesen Verbindungen ist außer dem Triisoamylzinnfluorid auch das Trihexylzinnfluorid, welch letzteres wir in analoger Weise erstmalig dargestellt haben, sehr schwer löslich. Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte nach E. Krause[5] aus dem entsprechenden Halogenalkyl über die Grignard-Verbindung, welche dann mit Zinntetrachlorid in ätherischer Lösung umgesetzt wurde. Dabei bildet sich die entsprechende Tetraalkylzinnverbindung, welche anschließend unter Kühlung mit Brom versetzt wurde, was zur Bildung von Trialkylzinnbromid führte.

Das Triisoamylzinnbromid ist als Fällungsreagens für Fluor geeignet, wenngleich es keine Vorteile gegenüber dem Triphenylzinnchlorid zeigt. Die Fällung wird hier in einer Mischung von Aceton, Alkohol und Wasser durchgeführt, da sonst (nur in Alkohol und Wasser) ein sehr schlecht filtrierbarer Niederschlag entsteht. Die Zusammensetzung von 30 Vol.-% Wasser, 35 Vol.-% Alkohol und 35 Vol.-% Aceton ist weitgehendst einzuhalten, da sonst Störungen durch Mitfällung des Reagenses bzw. Lösung des Niederschlages oder schlechte Filtrierbarkeit die Folge sind. Einige Fluorbestimmungen wurden mit befriedigendem Ergebnis durchgeführt. Die Fällung erfolgte unter heftigem Rühren mit der doppelten stöchiometrischen Menge einer alkoholischen Triisoamylzinnbromidlösung unter Zusatz von Aceton. Nach 6stündigem Stehen wurde durch einen Sintertiegel filtriert und der Niederschlag bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Trihexylzinnbromid erwies sich als Fällungsmittel deshalb unbrauchbar, weil die Reaktion zwischen gelösten Fluoriden und Trihexylzinnbromid zu langsam verläuft. Die Fällung des Fluor-Ions bleibt sowohl bei mehrstündigem Stehen als auch nach dem Erhitzen unvollständig. Als Fällungsmedium wurden Alkohol-Wasser- und Aceton-Wasser-Gemische verschiedener Konzentration verwendet.

b) Aromatische Zinnverbindungen

Bei den aromatischen Zinnverbindungen, die zur Fällung des Fluor-Ions verwendet werden können, liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich wie bei den aliphatischen Verbindungen. Es handelt sich auch hier um Verbindungen des allgemeinen Typs R_3SnX, wobei R eine Phenylgruppe oder eine substituierte Phenylgruppe sein kann. Das Triphenylzinnfluorid hat einen verhältnismäßig sehr hohen Schmelzpunkt (357° C) und ist sowohl in Wasser als auch in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Methyl- ebenso wie Methoxylgruppen an den Phenylresten erhöhen die Löslichkeit in Wasser. So ist das Tri-(p-methyl-phenyl)-zinnfluorid in Wasser leichter löslich als das Triphenylzinnfluorid und das Tri-(2,4-dimethyl-phenyl)-zinnfluorid noch löslicher als die beiden anderen Verbindungen. Die Substitution durch die Methylgruppen erhöht auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so daß die obengenannten Verbindungen in ihnen viel leichter löslich sind als Triphenylzinnfluorid. Eine sehr geringe Löslichkeit zeigt auch das nur schwer filtrierbare Tri-(p-bromphenyl)-zinnfluorid, das außer einem günstigeren Umrechnungsfaktor keine Vorteile gegenüber der Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid aufweist. Tri-(p-anisyl)-zinnfluorid ist in Wasser leichter löslich als Triphenylzinnfluorid und auch als Tri-(p-bromphenyl)-zinnfluorid. Die Darstellung der Triarylzinnhalo-

genide kann nach E. Krause[6, 7, 8, 10] analog der Darstellung der Trialkylzinnhalogenide erfolgen.

Schließlich wurde untersucht, ob die Verwendung anderer Triphenylzinnsalze als die der Chlorwasserstoffsäure irgendwelche Vorteile bietet. So wurden dann Triphenylzinnbromid, -jodid und -hydroxyd auf ihre Eignung als fluorfällende Reagentien geprüft. Das Triphenylzinnbromid ist dem Triphenylzinnchlorid als Reagens durchaus gleichwertig. Die Reaktion des Fluor-Ions mit Triphenylzinnjodid erfolgt etwas langsamer. Eine unmittelbare Bestimmung des freigesetzten Jod-Ions neben dem überschüssigen Triphenylzinnjodid erwies sich als unmöglich, da bei seiner Oxydation mittels Kaliumjodat oder Kaliumnitrit in saurer Lösung auch ein Teil des an das Triphenylzinn gebundenen Jodids mitoxydiert wird. Ebenso ist eine argentometrische Titration des freigesetzten Jodids neben dem überschüssigen Triphenylzinnjodid nicht möglich. Triphenylzinnhydroxyd setzt sich nur äußerst langsam mit Fluor-Ionen um. Außerdem ist diese Reaktion meist nicht vollständig. Nur ein sehr großer Überschuß an Triphenylzinnhydroxyd kann das gesamte Fluorid ausfällen. Diese Verbindung kommt daher als analytisches Reagens ebenfalls nicht in Frage.

Im periodischen System der Elemente steht unter dem Zinn das Blei. Bleiverbindungen sind als Fluorreagentien schon lange bekannt. Neben dem schwer löslichen Bleifluorid finden das noch schwerer lösliche Bleichlor- und Bleibromfluorid als Fällungs- und Wägungsform Verwendung. Wider alles Erwarten sind jedoch die organischen Bleiverbindungen, die den fluorfällenden organischen Zinnverbindungen analog gebaut sind, wegen ihrer viel größeren Löslichkeit für eine Fluorbestimmung ungeeignet.

Fällung mit Triphenylzinnchlorid

a) Fällung aus alkoholischer Lösung

Im Laufe von Untersuchungen über organische Zinnverbindungen stellten E. Krause u. R. Becker im Jahre 1919 das Triphenylzinnfluorid her[9]. Diese Autoren fanden, daß sich beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von Triphenylzinnchlorid und einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Kaliumfluorid sofort ein weißer Niederschlag von Triphenylzinnfluorid bildet. Ferner wurde festgestellt, daß das Triphenylzinnfluorid in Wasser eine außerordentlich geringe Löslichkeit aufweist und auch in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Auf Grund dessen wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, Triphenylzinnchlorid als Reagens zur quantitativen Bestimmung von Fluoriden zu verwenden. Diese Idee wurde erst im Jahre 1932 von N. Allen u. N. Furman[1] aufgegriffen. Von diesen beiden Autoren wurde eine gravimetrische Methode ausgearbeitet. Seither findet man in der

Literatur keine Erwähnung des Triphenylzinnchlorids zur Fluoranalyse, mit Ausnahme von gelegentlichen Hinweisen in Sammelwerken[12, 13].

Bei der Bestimmung des Fluors nach N. Allen u. N. Furman wird das Fluor analog der Methode von E. Krause u. R. Becker in einer wäßrig-alkoholischen Lösung gefällt. Hierbei ergeben sich die ersten Schwierigkeiten, welche durch die Löslichkeitsverhältnisse des Reagenses und des Niederschlages bedingt sind. Das Reagens ist in Wasser nicht löslich und fällt bei einem zu geringen Gehalt der Untersuchungslösung an Alkohol aus. Ein Mitfallen des Reagenses mit einem Niederschlag von Triphenylzinnfluorid erfolgt jedoch auch bei jenen relativ hohen Alkoholkonzentrationen, bei denen das Reagens sonst noch löslich ist. Einmal mitgefallenes Reagens kann, wie eigene Versuche beweisen konnten, auch durch andauerndes Waschen mit organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (in denen Triphenylzinnchlorid leicht löslich ist) nur äußerst schwer entfernt werden. Andererseits darf die Alkoholkonzentration bei der Fällung 70 Vol.-% nicht übersteigen, da das Triphenylzinnfluorid, wie N. Allen u. N. Furman zeigen konnten, in Alkohol schon eine geringe Löslichkeit von 50 mg/l besitzt. Man ist infolgedessen bei der Fällung auf einen relativ kleinen Konzentrationsbereich der Alkohol-Wassermischung angewiesen. Dadurch tritt sehr leicht ein Mitfallen von Reagens auf, welches dann aus dem Niederschlag nicht mehr entfernt werden kann. Dies ist eine sehr wesentliche Fehlerquelle der Methode. Wegen der Gefahr des Mitfallens von Reagens müssen größere Niederschlagsmengen vermieden werden. Die höchste bestimmbare Fluoridmenge beträgt 40 mg.

Anorganische Salze werden, falls sie in größerer Menge in der Untersuchungslösung vorliegen, durch den Alkoholzusatz ausgefällt. Man kann sie durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlag entfernen. Dies gelingt allerdings meist nicht vollständig, da die ausgefallenen Salze vom stark wasserabweisenden Niederschlag umhüllt sind. Es wird daher empfohlen, nach Zusatz von reinem Alkohol zur Untersuchungslösung zunächst von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen abzufiltrieren. Außerdem begünstigen anorganische Salze das Mitfällen von Triphenylzinnfluorid. Phosphat-, Silicat-, Borat- und Carbonat-Ionen bilden mit dem Reagens ebenfalls schwerlösliche Niederschläge. Weiterhin kommt es bei Anwesenheit von Sulfat-, Nitrat-, Jodid-, Bromid- und Chlorid-Ionen zu einer Mitfällung.

Da die Fällung in der Siedehitze durchgeführt werden muß, wird wegen der Gefahr eines Fluorverlustes von den Autoren der p_H-Wert der Untersuchungslösung auf 7—9 beschränkt. Im stärker alkalischen Bereich bildet sich Triphenylzinnhydroxyd. Dieses ist zwar in Alkohol leicht löslich, fällt aber doch mit dem Niederschlag leicht mit. Wie eigene Versuche gezeigt haben, besteht ferner die Möglichkeit, daß sich das Reagens

zu einem überwiegenden Teil in das Hydroxyd umwandelt. Das Triphenylzinnhydroxyd reagiert aber nur sehr langsam mit Fluorid. Es ist dadurch möglich, daß die Fällung unvollständig ist oder sogar ausbleibt. Damit man einen gut filtrierbaren Niederschlag erhält, muß man über Nacht stehen lassen.

Die untere Grenze der Methode geben N. Allen u. N. Furman mit 0,05 mg Fluor an. Hier treten jedoch Fehler von 15% auf. Auch bei 0,1 mg Fluor sind die gefundenen Werte nur auf 10% genau.

Trotz aller oben angeführten Mängel scheint das Triphenylzinnchlorid zur quantitativen Bestimmung des Fluors sehr geeignet zu sein. Seine Löslichkeit wurde mit 0,4 mg/100 ml wäßriger Lösung bestimmt, was rund 0,02 mg Fluorid in 100 ml Wasser gleichkommt. Das Triphenylzinnfluorid gehört so sicherlich zu den schwerstlöslichen Fluorsalzen. Der Niederschlag ist gut filtrierbar und läßt sich bei 110° C leicht trocknen. Das Triphenylzinnfluorid stellt ferner eine geeignete Wägungsform dar, da der Niederschlag nicht hygroskopisch ist und einen geringen Fluorgehalt von nur 5,15% aufweist, wodurch sich ein günstiger Umrechnungsfaktor ergibt.

b) Fällung aus wäßriger Lösung mit in Chloroform gelöstem Reagens (Zweiphasenfällung)

Im allgemeinen sind bei einer analytischen Fällung das zu bestimmende Ion und das fällende Reagens im gleichen Lösungsmittel leicht löslich, während der Niederschlag in diesem Medium unlöslich ist. Für die Fällung des Fluorid-Ions mit Triphenylzinnchlorid ist kein einheitliches Lösungsmittel bekannt, das die obigen Bedingungen erfüllen würde. Um die Fällung von Fluor mit Triphenylzinnchlorid zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung zu machen, war es daher notwendig, vollständig neue Wege zu beschreiten. Ausgehend von dem Gedanken, daß das fällende Reagens und das auszufällende Ion sich nicht unbedingt im gleichen Lösungsmittel befinden müssen, um einen Niederschlag bilden zu können, wurde das Triphenylzinnchlorid in einem mit Wasser unlöslichen organischen Lösungsmittel gelöst und durch Rühren in innigem Kontakt mit der wäßrigen Lösung gehalten. Infolge der sehr geringen Löslichkeit des Triphenylzinnchlorids in Wasser und der guten Löslichkeit in dem organischen Lösungsmittel wird sich auf Grund des Verteilungssatzes nur sehr wenig Reagens in der wäßrigen Schicht befinden. Die im Wasser gelösten Fluor-Ionen reagieren nun mit den geringen Mengen an im Wasser gelösten Triphenylzinnchlorid unter Niederschlagsbildung. Da kein Reagensüberschuß in der wäßrigen Phase vorliegt, kann dieser Niederschlag auf keinen Fall mit dem Reagens verunreinigt sein. Das Triphenylzinnchlorid, welches durch die Niederschlagsbildung verbraucht wurde, wird durch den Rührvorgang ständig aus dem organischen

Lösungsmittel nachgeliefert. Während der ganzen Fällung ist kein überschüssiges Triphenylzinnchlorid vorhanden und man erhält daher den Niederschlag vollkommen rein. Zur Durchmischung wird am zweckmäßigsten ein Magnetrührer, das ist ein kleiner Stabpermanenzmagnet, welcher in Glas eingeschmolzen ist, verwendet. Als Fällungsgefäß diente ein einfaches Becherglas, welches mit einem Uhrglas bedeckt wurde.

Das als Trägerphase für das Reagens dienende organische Lösungsmittel muß zunächst folgende Anforderungen erfüllen:

1. soll es in Wasser möglichst wenig löslich sein,
2. soll das Triphenylzinnchlorid darin leicht löslich sein,
3. soll das Triphenylzinnfluorid in diesem Lösungsmittel möglichst unlöslich sein.

Alle drei Bedingungen werden von einer verhältnismäßig großen Anzahl organischer Lösungsmittel erfüllt, so daß eine gewisse Auswahl möglich ist.

Es wurden zunächst Versuche mit Äther angestellt. Infolge der leichten Flüchtigkeit des Äthers ist man gezwungen, entweder von Anfang an mit einem ziemlichen Überschuß an Äther zu arbeiten oder während der Fällung den Äther zu ergänzen, andernfalls besteht die Gefahr des Mitfallens von Reagens. Die Schwerlöslichkeit von Triphenylzinnphosphat in Äther bedeutet weiter einen Nachteil bei der Verwendung dieses Lösungsmittels.

Das nächste Lösungsmittel, das untersucht wurde, war Benzol. Bei diesem ist infolge seines höheren Siedepunktes die Gefahr des Verdunstens nicht so groß. Ferner verläuft bei der Anwendung von Benzol die Reaktion zwischen Triphenylzinnchlorid und Fluorid besonders schnell. Möglicherweise sind die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit durch die verschiedenen Übertrittsgeschwindigkeiten des Reagenses von der organischen in die wäßrige Phase bedingt. Leider zeigt aber das Benzol gewisse Nachteile bei der Filtration. Infolge des relativ hohen Schmelzpunktes des Benzols kommt es beim Absaugen des Niederschlages zu einer Auskristallisation des Benzols an der Unterseite des Filtertiegels, wodurch die Filtration behindert wird. Eine weitere Erscheinung, welche durch die oberflächenaktiven Eigenschaften des Triphenylzinnfluorids hervorgerufen wird, macht sich bei der Filtration unangenehm bemerkbar. Das Triphenylzinnfluorid und in geringem Maße auch das Triphenylzinnchlorid wirken außerordentlich stark wasserabweisend. Bildet sich auf der Filterplatte des Tiegels eine zusammenhängende Schicht von Triphenylzinnfluorid, welche mit Benzol benetzt ist, so läßt sich kein Wasser mehr durchfiltrieren.

Viel befriedigender verliefen die Versuche mit Chloroform. Dieses gelangt infolge seines niederen Schmelzpunktes bei der Filtration nicht mehr zur Auskristallisation. Da die Chloroformschicht zufolge ihrer

größeren Dichte unter die Wasserschicht zu liegen kommt, kann hier zuerst das Wasser samt dem darin suspendierten Niederschlag abdekantiert und mühelos filtriert werden. Außerdem ist der wasserabstoßende Effekt des Niederschlages bei Chloroform weitaus geringer als bei Verwendung von Benzol. Der niedere Siedepunkt des Chloroforms stört nicht, da dieses, mit einer Wasserschicht bedeckt, vor Verdampfungsverlusten trotz des Rührens im wesentlichen bewahrt bleibt. Ein kleiner Nachteil des Chloroforms gegenüber Benzol ist, daß die Reaktion hier etwas langsamer verläuft. Obwohl Chloroform unter anderem auch eine geringe Löslichkeit für das Triphenylzinnfluorid aufweist, wurde es endgültig als Lösungsmittel für das Triphenylzinnchlorid erwählt. Um diese geringe Löslichkeit noch zu kompensieren, kann man, insbesonders bei sehr genauen Bestimmungen oder bei sehr kleinen Fluormengen, das Chloroform mit Triphenylzinnfluorid sättigen.

Wegen der notwendigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen ist es verständlich, daß die Fällung nicht momentan erfolgen kann. Die Ergebnisse der dazu angestellten Versuche sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. *Versuche zur Ermittlung der Fällungsdauer*

mg F^- vorgelegt	mg F^- gefunden				
Rührzeit	15	30	60	90	120 min
1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
10,0	9,2	9,8	10,0	10,0	10,1
20,0	15,6	18,1	19,0	20,1	20,0
40,0	28,7	33,9	39,2	39,9	40,1

Aus der Tabelle geht hervor, daß Fällungszeiten von einer Stunde für Fluormengen von weniger als 10 mg und eineinhalb Stunden für Mengen über 10 mg ausreichend sind. Man kann hernach sofort filtrieren und erspart das Stehenlassen über Nacht.

Die Untersuchungslösung soll neutral sein. Doch kann auch im ganz schwach sauren Bereich die Fällung erfolgen, da bei der Bestimmung die Lösung nicht erwärmt wird. Eine schwache Alkalität der Untersuchungslösung stört ebenfalls nicht, da das etwa gebildete Triphenylzinnhydroxyd in Chloroform leicht löslich ist und den Niederschlag im Gegensatz zur Fällung aus wäßriger alkoholischer Lösung nicht verunreinigen kann. In einer stark alkalischen Lösung setzt sich das Reagens zu einem wesentlichen Teil zum Hydroxyd um, welches nur äußerst langsam mit Fluor-Ionen reagiert. Demnach kann man als Grenzen für den p_H-Wert etwa 4 und 9 angeben.

Das Volumen der Untersuchungslösung soll nicht zu groß sein. Zweckmäßig ist es, eine ungefähr gleich große Volumsmenge an Chloroform zu verwenden.

Während bei der Fällung in wäßrig-alkoholischer Lösung die doppelte stöchiometrische Menge an Reagens zur Ausfällung des Fluor-Ions genügt, benötigt man bei der Zweiphasenfällung eine etwas größere Reagensmenge, etwa die 2,5- bis 3fache Menge, was sich dann auch in der etwas größeren Fällungsgeschwindigkeit als günstig erweist.

Ein Ausfallen von Salzen, wie es früher durch die hohe Alkoholkonzentration bedingt war, ist hier bei der Zweiphasenfällung auf keinen Fall zu befürchten. Selbst aus konzentrierten Salzlösungen fällt der Niederschlag, wie Tab. 3 beweist, vollkommen rein aus. Ebensowenig ist ein Aussalzen des Reagenses zu befürchten.

Tabelle 3. *Die Bestimmung von F^- neben größeren Mengen von Begleit-Ionen*

Lösung gesättigt an	mg F^- vorgelegt	mg F^- gefunden
Na_2SO_4	10,00	10,01
KNO_3	10,00	9,98
NaCl	10,00	10,00
KBr	10,00	10,02
KJ	10,00	10,04

c) Die Fällung neben Begleit-Ionen

Störungen bei der Fällung von Fluoriden mit Triphenylzinnchlorid sind immer dann zu erwarten, wenn entweder das Fluor-Ion oder das Reagens (bzw. beide) mit Fremd-Ionen durch Fällung oder Komplexbildung Verbindungen eingehen, welche nicht mehr voll reaktionsfähig sind. Danach sind Störungen sowohl durch Anionen als auch durch Kationen zu erwarten.

1. Anionen

Von den Anionen stören wirklich nur Carbonat- und Silicat-Ionen, die beide mit dem Triphenylzinnkation schwer lösliche Verbindungen ergeben, die in Chloroform nur wenig oder gar nicht löslich sind.

Das *Carbonat-Ion* gibt mit Triphenylzinnchlorid einen Niederschlag, der in Chloroform schwer löslich ist. Carbonate müssen daher vorher durch Neutralisation in der Hitze (gegen Phenolphthalein) beseitigt werden. *Silicate* geben mit Triphenylzinnchlorid Niederschläge, die in Chloroform nur wenig löslich sind und bilden außerdem verhältnismäßig starke Komplexe mit dem Fluor-Ion. Durch das Zusammentreffen dieser beiden Effekte muß die Hauptmenge der Silicate durch vorhergehende alkalische Abscheidung der Kieselsäure entfernt werden. Die dabei noch

zurückbleibenden kleinen Mengen an Kieselsäure stören die Bestimmung trotz der oben erwähnten geringen Löslichkeit ihrer Triphenylzinnsalze in Chloroform nicht.

Tabelle 4. *Bestimmung von Fluoriden neben Phosphaten*

zugesetztes PO_4^{3-} mg	F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Fehler %
10	1,00	1,01	+ 1,0
10	5,00	4,99	— 0,2
10	10,00	10,03	+ 0,3
10	20,00	20,02	+ 0,1
10	40,00	40,07	+ 0,2
1	10,00	10,00	± 0,0
20	10,00	10,01	+ 0,1
50	10,00	10,01	+ 0,1
100	10,00	10,06	+ 0,6

Phosphate geben mit Triphenylzinnchlorid einen Niederschlag, der in Chloroform und Benzol, jedoch nicht in Äther, löslich ist. Man kann daher Fluoride neben Phosphaten mit Hilfe der Zweiphasenfällung bestimmen. Das gebildete Triphenylzinnphosphat geht dabei sofort im Chloroform in Lösung, reagiert aber mit den Fluoriden viel langsamer als das Triphenylzinnchlorid. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, bei der Fällung des Fluors in Gegenwart von Phosphat-Ionen einen etwas größeren Reagensüberschuß, das ist die 3—3,5fache Menge, zu verwenden. Ferner darf der Niederschlag wegen einer möglichen Okklusion auf keinen Fall längere Zeit stehen gelassen werden. Nach einer Rührzeit von einer Stunde wird sofort filtriert. Fällungen, die über Nacht stehen gelassen wurden, ergaben um 30% zu hohe Werte. Schließlich erfordert diese Bestimmung auch größere Flüssigkeitsmengen. So sollen 10 mg Fluor-Ionen mindestens in 40—50 ml Wasser mit einer ebenso großen Menge an Chloroform-Reagenslösung zur Fällung gelangen.

Tabelle 5. *Bestimmung von Fluoriden neben Boraten*

$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ zugesetzt mg	F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Fehler %
30	1,00	1,00	± 0,0
30	5,00	5,02	+ 0,4
30	10,00	9,99	— 0,1
30	20,00	20,05	+ 0,2
30	40,00	40,11	+ 0,3
5	10,00	10,02	+ 0,2
50	10,00	10,00	± 0,0
100	10,00	10,04	+ 0,4
200	10,00	10,13	+ 1,3

Beim *Borat* liegen die Verhältnisse insofern günstig, als das Triphenylzinnborat in Chloroform löslich ist und ferner das Fluor im Borfluorkomplex nicht sehr stark gebunden ist. Fluor läßt sich bei Anwendung der Zweiphasenfällung quantitativ neben Borat bestimmen. Da aber das Triphenylzinnborat mit Fluoriden nicht reagiert, muß ein genügend großer Überschuß an Reagens angewandt werden, damit sowohl das Borat als auch das Fluorid genügend Triphenylzinnchlorid zur Reaktion zur Verfügung haben. Die Fällung erfolgt analog derjenigen bei Anwesenheit von Phosphaten. Auch hier muß sofort nach Beendigung der Rührzeit filtriert werden.

2. Kationen

Einer der stärksten Fluorkomplexe ist der Beryllium-Fluorkomplex. *Beryllium* stört die Fluorbestimmung mit Triphenylzinnchlorid auch in kleinen Mengen. Da für Beryllium kein stärkerer Komplexbildner als Fluor bekannt ist, gibt es auch keine Möglichkeit, das Beryllium zu maskieren.

Die Fluorkomplexe des *Aluminiums*, des *Eisens* und des *Zirkoniums* zeigen insoweit ein einheitliches Verhalten als bei Anwesenheit dieser Ionen die Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid nur solange vollständig ist, als die Metall-Ionenkonzentration den der vorhandenen Fluormenge entsprechenden stöchiometrischen Wert* nicht erreicht hat. Bei einem Überschuß an Metall-Ionen ist hingegen das Komplexgleichgewicht schon so weit zugunsten des Fluorkomplexes verschoben, daß die für das Löslichkeitsprodukt des Triphenylzinnfluorids notwendige Fluor-Ionenkonzentration nicht mehr erreicht wird und somit auch keine Niederschlagsbildung erfolgen kann. Das Gleichgewicht kann so nicht verändert werden.

$$[Me^{n+}F_x]^{(x-n)-} \rightleftarrows \underset{\substack{\uparrow \\ \text{sehr groß!}}}{Me^{n+}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{zu klein für:} \\ Ph_3SnF\text{-Bildung}}}{xF^-}$$

Im anderen Fall des Überwiegens der Fluor-Ionen wird jedoch die Bildung des Triphenylzinnfluorids den Metallfluorkomplex zur Nachdissoziation der Fluor-Ionen zwingen und so diesen nach und nach (Zeitreaktion!) vollständig auflösen. Nur daß in diesem Fall die Fluor-Ionenkonzentration in jedem Zeitpunkt beiden Gleichgewichten, das sind sowohl dem des Metallfluorkomplexes als auch dem des Löslichkeitsproduktes des Triphenylzinnfluorids, genügen muß.

Das Aluminium gibt mit dem Fluor einen relativ starken Komplex. Hierbei entspricht 1 mg Aluminium 4,2 mg Fluor. Bei Vorhandensein

* Bis etwa 90% dieses Wertes.

von mehr Aluminium kann dieses durch Ammoniak ausgefällt werden. Dabei wird das Aluminium zwar nicht quantitativ gefällt, aber dafür eine Aluminiumkonzentration geschaffen, die unter der stöchiometrischen Konzentration für das anwesende Fluor liegt und somit die Fällung des Fluor-Ions mit Triphenylzinnchlorid nicht mehr zu stören vermag.

Tabelle 6. *Bestimmung von Fluoriden neben Aluminium*

Al^{3+} zugefügt mg	F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Fehler %
1,19	10,00	10,03	+ 0,3
1,79	10,00	10,01	+ 0,1
2,14	10,00	10,02	+ 0,2
2,38	10,00	9,13	— 8,7
2,98	10,00	7,94	— 20,6
0,43	2,00	2,00	± 0,0
0,52	2,00	1,87	— 6,5
4,28	20,00	19,96	— 0,2
5,24	20,00	18,31	— 8,4
*2,98	10,00	10,01	+ 0,1
*3,57	10,00	9,98	— 0,2
*4,76	10,00	10,02	+ 0,2

* Fluorbestimmung nach Fällung des Aluminiums mit Ammoniak.

Ähnlich wie beim Aluminium liegen die Verhältnisse beim Eisen. Die Eisenfluorkomplexe sind wesentlich schwächer als die analogen Aluminiumfluorkomplexe. 1 mg Eisen vermag 2 mg Fluor abzubinden. Eisen kann neben Fluor quantitativ mit Ammoniak ausgefällt werden.

Tabelle 7. *Bestimmung von Fluoriden neben Eisen*

Fe^{3+} zugefügt mg	F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Fehler %
2,5	10,00	9,99	— 0,1
4,4	10,00	10,02	+ 0,2
4,9	10,00	9,22	— 7,8
6,1	10,00	8,34	— 16,6
*26,5	30,00	29,93	— 0,2
* 9,8	10,00	10,01	+ 0,1
*29,4	30,00	30,05	+ 0,2

* Fluorbestimmung nach Fällung des Eisens mit Ammoniak.

Zirkonium bildet mit Fluor-Ionen Komplexe, deren Stabilität ungefähr gleich groß ist wie die der Aluminiumfluorkomplexe. Die Zirkonfluorkomplexe sind meist sehr gut löslich. Auch hier tritt eine ähnliche Erscheinung wie beim Aluminium auf, nur daß hier noch weit vor dem Erreichen des den vorhandenen Fluor-Ionen entsprechenden stöchiometrischen Wertes an Zirkonium-Ionen die Störung wirksam wird.

Tabelle 8. *Bestimmung von Fluoriden neben Zirkonium*

Zr^{4+} zugefügt mg	F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Fehler %
6,0	10,00	10,03	+ 0,3
7,2	10,00	9,94	— 0,6
8,0	10,00	9,19	— 8,1
10,00	10,00	8,63	— 13,7

Durchführung

a) Bereitung der Reagenslösung

1. Darstellung des Triphenylzinnchlorids. Das Triphenylzinnchlorid wird zweckmäßig über das Tetraphenylzinn hergestellt. Zur Darstellung von Tetraphenylzinn wurde die Methode von P. Pfeiffer u. K. Schnurmann[11] mit geringfügigen Verbesserungen übernommen.

Danach stellt man aus 1 Mol Brombenzol und 1,1 Molen Magnesiumspänen in 400 ml absolutem Äther die Grignard-Verbindung her. Diese wird mit einer Kautschukballpumpe unter gleichzeitiger Filtration mittels eines Filterstäbchens in einen zweiten Kolben gepreßt. Dabei wird die Luftfeuchtigkeit ferngehalten. In den zweiten Kolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührwerk ausgestattet ist, läßt man nun langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 0,15 Molen frisch destillierten Zinntetrachlorids, welches in etwa der doppelten Volumsmenge (35 ml) Benzol gelöst wurde, zutropfen. Nach vollständiger Zugabe des Zinntetrachlorids läßt man die ätherische Lösung 2 Std am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler kochen. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das nun ausfallende rohe, in Äther schwer lösliche, Tetraphenylzinn wird abfiltriert und aus Pyridin umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 75%; der Schmelzpunkt ist 225° C.

Die Überführung des Tetraphenylzinns in Triphenylzinnchlorid läßt sich am besten nach K. A. Kozeschkow, M. M. Nadj u. A. P. Alexandrow[4] durchführen. Danach werden 0,15 Mole Tetraphenylzinn mit 0,05 Molen frisch destilliertem Zinntetrachlorid im Ölbad am Rückflußkühler innerhalb $^1/_2$ Std auf 205° C erhitzt, dann 3 Std bei dieser Temperatur (205 –210° C) gehalten und schließlich noch bei 150—160° C 3 Std stehen gelassen. Die Reaktionsmasse, welche eine braune Flüssigkeit darstellt und nach dem Erkalten allmählich kristallinisch erstarrt, wird mit der 7fachen Menge siedenden Äthers behandelt und vom unlöslichen Rückstand, der in der Hauptsache aus unverbrauchtem Tetraphenylzinn besteht, abfiltriert. Die Ätherlösung wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft, der erhaltene Kristallbrei scharf abgesaugt, aus der etwa 5fachen Menge Alkohol umgelöst und mit kleinen Mengen Petroläther durchgewaschen.

Der Schmelzpunkt des Triphenylzinnchlorids liegt bei 106° C. Es ist in Alkohol, Äther und Aceton sehr leicht, in Methylalkohol, Benzol und Chloroform leicht, mäßig in Petroläther löslich.

2. Bereitung der Triphenylzinnchloridlösung. Zur Ausfällung von 10 mg Fluor-Ionen genügt die Bereitung von 40 ml einer Chloroformlösung, welche rund 0,5 g Triphenylzinnchlorid, das ist die $2^1/_2$fache Menge an notwendigem Reagens, gelöst enthält. Weiter ist es ratsam, diese Lösung mit Triphenylzinnfluorid zu sättigen und vor Gebrauch zu filtrieren.

b) Arbeitsvorschrift

Zur Untersuchungslösung, welche ein Volumen je nach dem Fluorgehalt von 0,1—50 mg zwischen 20 und 100 ml und einen p_H-Wert zwischen 4 und 9 haben soll, wird eine Chloroformlösung des Reagenses, welches an Triphenylfluorid gesättigt ist, zugefügt. Das Volumen der Chloroformlösung soll etwa dem der fluoridhaltigen wäßrigen Phase entsprechen. Je nach den Begleit-Ionen genügt eine 2½—3½ fache Menge an Reagens in Chloroform gelöst. Die beiden Flüssigkeiten werden in einem hohen Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt ist, mittels eines Magnetrührers 1—1½ Std kräftig gerührt. Nach Beendigung der Fällung läßt man kurz absitzen und ergänzt das verdampfte Chloroform. Es handelt sich jedoch meist nur um wenige Milliliter. Es ist daher zweckmäßig, vor Beginn der Fällung den Stand des Chloroforms mittels Fettstift anzuzeichnen, um so leichter auf die ursprüngliche Menge mit reinem Chloroform ergänzen zu können. Man rührt dann mit geringer Geschwindigkeit noch 5—10 min. Nach dem Absitzen wird durch einen Filtertiegel zuerst die wäßrige Schicht dekantiert und erst, wenn diese vollkommen abgesaugt ist, auch

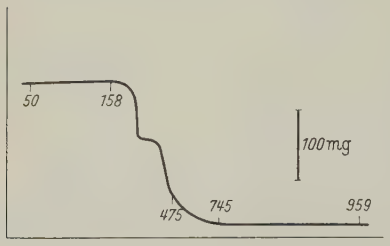


Abb. 1. Pyrolysekurve von Triphenylzinnfluorid nach Cl. Duval[3]

Tabelle 9. *Die Bestimmung von Fluor in reinen Fluoridtestlösungen mittles Triphenylzinnchlorid*

F^- vorgelegt mg	F^- gefunden mg	Auswaage mg	Fehler in Relativ-%
0,100	0,102	1,98	+ 2,0
0,100	0,094	1,83	— 6,0
0,500	0,490	9,5	— 2,0
1,000	0,990	19,2	— 1,0
1,000	1,005	19,5	+ 0,5
1,000	1,000	19,4	± 0,0
2,00	2,01	39,0	+ 0,5
2,00	2,00	38,8	± 0,0
5,00	5,01	97,2	+ 0,2
5,00	5,00	97,0	± 0,0
10,00	9,99	194,0	— 0,1
10,00	10,00	194,2	± 0,0
10,00	10,02	194,5	+ 0,2
15,00	14,95	290,0	— 0,3
20,00	19,98	387,8	— 0,1
20,00	20,04	388,9	+ 0,2
25,00	25,03	485,8	+ 0,1
30,00	30,02	583,0	+ 0,1
30,00	30,13	584,7	+ 0,4
30,00	30,00	582,6	± 0,0
40,00	40,05	777,6	+ 0,1
50,00	50,05	971,6	+ 0,1
50,00	50,17	973,8	+ 0,3

die Chloroformschicht in den Tiegel gegossen. Man wäscht mit wenig Wasser und mit an Triphenylzinnfluorid gesättigter Chloroformlösung. Der Niederschlag wird bei 110° C etwa ½ Std lang getrocknet. Wie die Pyrolysenkurve von Cl. Duval[3] (Abb. 1) zeigt, kann jedoch die Trockentemperatur ohne weiteres auch bis 158° C erhöht werden. Eine Reihe von Testanalysen, die nach obiger Vorschrift durchgeführt wurden, ist in Tab. 9 zusammengefaßt.

c) Analyse von Fluormineralien

Eine Reihe von Mineralanalysen sollte die praktische Verwendbarkeit der ausgearbeiteten Methode beweisen. Zur Untersuchung gelangte reinster Flußspat, grönländischer Kryolith und brasilianischer Topas. Der Aufschluß der Minerale erfolgte durch Schmelzen mit Soda-Kieselsäure. Die feingepulverten Proben wurden mit der 6fachen Menge an Kalium-Natriumcarbonat und der 2½fachen Menge reinster Kieselsäure vermischt. Beim Topas genügte die 1½fache Menge Kieselsäure. Die Gemische wurden im Platintiegel nach vorsichtigem Erhitzen bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung geschmolzen, die Schmelze in Wasser aufgenommen, filtriert und zur Abscheidung der Kieselsäure mit etwa 4 g festem Ammoniumcarbonat versetzt. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und zur Abscheidung der restlichen Kieselsäure mit einigen Millilitern einer Zinkoxydammoniaklösung versetzt, die Lösung zur Entfernung des Ammoniaks kurz aufgekocht und dann filtriert. Nach dem Einengen auf das geeignete Fällungsvolumen wurde zur Vertreibung der Carbonate in der Hitze vorsichtig neutralisiert. Nach dem Auskühlen der Untersuchungslösung erfolgte die Fällung des Fluors wie oben beschrieben.

Um bei der Fällung des Fluors keine zu große Niederschlagsmenge zu erhalten, wurden entweder die Fluormineralien in einem bestimmten Verhältnis mit Cal-

Tabelle 10. *Die Bestimmung von Fluor in Mineralen mittels Triphenylzinnchlorid.*

1. Die Bestimmung des Fluors im Flußspat. Theoretischer Fluorgehalt: 48,67% Fluor

mg CaF_2 vorgelegt	Auswaage mg	mg F^- gefunden	% F^- gefunden	Fehler in Relativ-%
22,63	213,6	10,95	48,48	— 0,39
9,51	89,6	4,59	48,38	— 0,59
25,30	239,7	12,29	48,59	— 0,16

2. Die Bestimmung des Fluors im Kryolith. Theoretischer Fluorgehalt: 54,28% Fluor

mg Na_3AlF_6 vorgelegt	Auswaage mg	mg F^- gefunden	% F^- gefunden	Fehler in Relativ-%
20,34	215,1	11,03	54,19	— 0,17
18,10	190,7	9,78	54,06	— 0,41

3. Die Bestimmung des Fluors im Topas von Minas Geraes. Genauer Fluorgehalt unbekannt, etwa zwischen 15 und 17%

mg Topas vorgelegt	Auswaage mg	mg F^- gefunden	% F^- gefunden	
52,40	167,1	8,57	16,37	
61,60	194,6	9,98	16,21	

ciumcarbonat vermischt oder bei größeren Einwaagen aus den daraus resultierenden Lösungen aliquote Teile zur Bestimmung des Fluor-Ions verwendet.

Eine Zusammenstellung der eben beschriebenen Mineralanalysen findet sich in Tab. 10.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines methodisch neuen Fällungsverfahrens, der sogenannten „Zweiphasenfällung", konnte das schon von N. Allen u. N. Furman zur Fluoranalyse vorgeschlagene Triphenylzinnchlorid für eine direkte Fluorbestimmung mit Erfolg angewandt werden. Das Reagens wird nicht in Alkohol sondern in Chloroform gelöst und nun mit der wäßrigen fluorhaltigen Phase durch kräftiges Rühren in innigen Kontakt gebracht und so das Fluorid ausgefällt (Zweiphasenfällung). Solcherart gelang es, nicht nur den Fluorniederschlag frei von Reagens und okkludierten Salzen zu erhalten, sondern auch neben Phosphat-, Borat- sowie Eisen-, Aluminium- und Zirkon-Ionen eine direkte Bestimmung des Fluor-Ions mit befriedigender Genauigkeit zu ermöglichen. Der Fehler beträgt nur wenige Zehntel-Relativprozente. Die Methode wurde außer an Testlösungen auch an natürlichen Mineralen erprobt.

Literatur

[1] Allen, N., and N. H. Furman: J. Amer. chem. Soc. **54**, 4625 (1932); vgl. diese Z. **96**, 211 (1934). — [2] Chapman jr., F. W., G. G. Marvin and S. Y. Tyree: Analyt. Chemistry **21**, 700 (1949); vgl. diese Z. **131**, 127 (1950). — [3] Duval, Cl.: Inorganic thermogravimetric analysis. Amsterdam, Houston, New York, London: Elsevier publishing company 1953. — [4] Kozeschkow, K. A., M. M. Nadj u. A. P. Alexandrow: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1348 (1934). — [5] Krause, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1453 (1918). — [6] Krause, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 912 (1918). — [7] Krause, E., u. R. Becker: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 182 (1920). — [8] Krause, E., u. R. Becker: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 187 (1920). — [9] Krause, E., u. R. Becker: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 183 (1920). — [10] Krause, E., u. K. Weinberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2235 (1929). — [11] Pfeiffer, P., u. K. Schnurmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 321 (1904). — [12] Prodinger, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, Stuttgart: F. Enke 1954. — [13] Welcher, F. J.: Organic Reagents in Quantitative Analysis. New York: D. van Nostrand Co., Inc. 1948.

Univ.-Dozent Dr. H. Ballczo, Wien IX, Währingerstraße 38 (II. Chem. Institut)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Bergakademie Clausthal und dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Zur elektrochemischen Schnellanalyse des Aluminiums in Aluminatlaugen* **

Von

K. Cruse und G. Nettesheim

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1956)

Die Zahl der bekannten Vorschriften für die Durchführung von Aluminiumbestimmungen zeugt für das große Interesse, das der Al-Bestimmung als solcher entgegengebracht wird, es spricht aber auch für die Problematik, die dieser Aufgabe anhaftet. Hier steht der Chemiker nämlich vor der schwierigen Aufgabe, eine einfach ausführbare und dabei doch zuverlässige und genaue analytische Bestimmungsmethode für eine chemische Reaktion zu erarbeiten, die diesen Wünschen nur sehr unzureichend entgegenkommt. Chemisches Geschehen und Praxis scheinen einander Feind zu sein.

Zwei Umstände erschweren vor allem die Erfüllung aller von der Praxis gestellten Anforderungen. Die Stöchiometrie der Reaktionen mit Aluminium-Ionen ist nicht allein von dem gewählten Reagens, sondern auch von dessen Konzentration abhängig, und die Geschwindigkeit der Umsetzungen bis zur Einstellung reproduzierbarer Gleichgewichte ist selbst bei erhöhten Temperaturen noch unzureichend zur Durchführung von Schnellanalysen. Speziell für elektrochemische Untersuchungen kommt hinzu, daß der unedle Charakter des Aluminiums eine befriedigende elektrolytische Abscheidung aus wäßrigen Lösungen nicht gelingen läßt und daß elektrochemische Verfahren daher in der Regel auf einen indirekten Weg angewiesen sind. Es sei hier nur auf die elektrolytische Abscheidung von Fremdmetall-Ionen aus Al-haltigen wäßrigen Lösungen an der Quecksilberkathode hingewiesen[35]. Der unedle Charakter des Aluminiums, seine geringe Löslichkeit in Quecksilber[16] und die leichte Zersetzbarkeit des Amalgams[7] verhindern seine Abscheidung auch bei hohen Stromdichten[42].

Polarographische Aluminiumbestimmungen stellen vorwiegend indirekte Verfahren dar, bei denen der Gehalt an überschüssigem Reagens

* Auszug aus der Diplomarbeit von G. Nettesheim, T. H. Aachen 1954.

** Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

oder Veränderungen des Polarogramms bei Komplexbildung als Indicator für den Al-Gehalt verwendet werden[26, 29, 32, 33, 44]. Ihr Charakter als „Differenzmethode" läßt sie als zu wenig genau und wegen der polarographischen Versuchstechnik wohl auch als umständlich erscheinen.

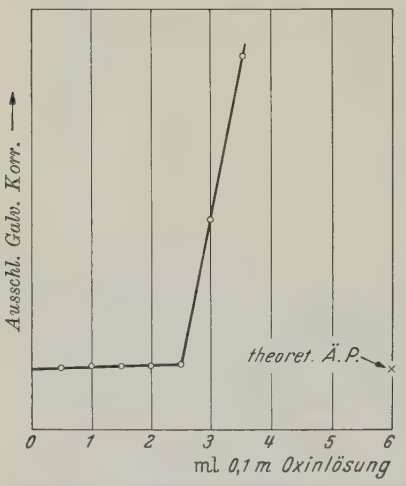


Abb. 1. Amperometrische Titration von 60 ml 0,0033 m $AlCl_3$-Lösung in 0,1 m natriumtartrathaltiger 0,4 m Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung (p_H 9,3) mit 0,1 m Oxinlösung bei —1,65 V an der Quecksilbertropfelektrode (22° C, 0,005% Gelatine)

Die höhere Genauigkeit der Amperometrie und die sehr einfache Versuchstechnik der Titration bei konstantem Potential lassen sich zu Al-Schnellanalysen ebenfalls nicht ausnützen, da die amperometrische Titration ebenso wie die polarographische Bestimmung in der Regel auf der Bildung von Farblacken oder Komplexreaktionen aufgebaut ist[6, 24, 30, 34, 36, 43], die alle längere Zeit für den quantitativen Ablauf benötigen, so daß nur sehr langsam titriert werden kann, wenn nicht z. B. nach Trifonov u. Schejtanov[43] auch die Trennung von einer Ausfällung im Verlauf der Titration in Kauf genommen wird, die das Verfahren umständlich gestaltet. Wird z. B. nach Sanko[36] mit Oxin in tartrathaltiger Ammoniakpufferlösung amperometriert, so ist der Äquivalenzpunkt entsprechend Abb. 1 bereits nach Zugabe von nur 43% des notwendigen Oxins (6 ml) scheinbar erreicht, eine Beobachtung die auch von Parks u. Lykken[33] mitgeteilt wurde, die bei p_H 9,8 erst nach 1 Std einen 90%igen Oxinverbrauch feststellen konnten.

Werden schnell ablaufende Komplexreaktionen als Grundlage amperometrischer Titrationen gewählt und werden daher z. B. Titrationen nach Ringbom u. Wilkman[34] mit Natriumfluorid vorgenommen, so steht ihrer Anwendung zur Schnellanalyse von Aluminatlaugen entgegen, daß die angegebene Genauigkeit von 0,5% nur bei Verwendung einer genau bekannten geringen Fe^{III}-Menge als „Indicator" erreicht werden kann. Die Anwendbarkeit der Methode ist dann sehr erheblich eingeschränkt, da der Eisengehalt der Aluminatlaugen in der Regel unbekannt ist und da auch die Abwesenheit anderer mit Fluorid reagierender Elemente nicht immer sicher gestellt werden kann.

Werden auch potentiometrische Al-Bestimmungsmethoden auf ihre Verwendbarkeit als Schnellverfahren geprüft, so erhält man das folgende Bild. Auf den ersten Versuchen von Hildebrand[19] und von Blum[2]

mit der Wasserstoffelektrode aufbauend sind Versuche beschrieben worden, die in ihren Ergebnissen auffallend differieren. So behaupten Drossbach[12] (Chinhydronelektrode), Kanning u. Kratli[22] (Antimonelektrode), Treadwell u. Boner[41] (Wasserstoffelektrode) und Treadwell u. Bernasconi[40] (Antimonelektrode, Al neben Mg), daß etwa 0,1—0,2 normale Aluminiumchloridlösungen mit Natronlauge bis zur Ausfällung der Verbindung $Al(OH)_3$ richtig titrierbar sind, und Madshagaladse[27] gibt an, daß sich Aluminiumnitrat und Salpetersäure nebeneinander mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit mit der Antimonelektrode titrieren lassen. Schließlich hat auch Martin[28] festgestellt, daß auch 0,008 n Aluminium*sulfat*lösungen mit 0,05 n Natronlauge an der Chinhydronelektrode mit ausreichender Genauigkeit titrierbar sind. Drossbach[12] allerdings teilte bereits mit, daß der hier interessierende Potentialsprung der vollendeten Hydroxydfällung bereits nach $^5/_6$ der theoretisch notwendigen Alkalizugabe erreicht ist, was auch durch Messungen von Fischer[15] und Kolthoff[23] bei konduktometrischen Titrationen von Aluminiumsulfatlösungen mit Barytlauge beobachtet wurde. Demgegenüber hat Britton[4] bei der potentiometrischen Titration des Sulfats mit Natronlauge gegen die Chinhydronelektrode nur einen Mindergehalt von 5% festgestellt.

Ähnlich widersprechende Aussagen fallen auf, wenn Titrationen von Aluminiumchloridlösungen mit solchen von Aluminiumnitratlösungen verglichen werden. Stefanowski[39] z. B. fand bei der potentiometrischen Titration mit Natronlauge für Nitratlösungen einen Minusfehler von 4,5—6,5% gegenüber 8,5% für Chloridlösungen.

Es besteht heute kein Zweifel darüber, daß diese Mindergehalte echte Ergebnisse darstellen und auf Bildung basischer Salze zurückzuführen sind, die von Lacroix[25], Nikolski u. Paramonova[31] und neuerdings von Denk u. Bauer[11] untersucht und beschrieben wurden. Die widersprechenden Befunde finden ihre Deutung in den unterschiedlichen Bildungsbedingungen, da nach Denk u. Alt[10] basische Ionen uneinheitlicher Größe entstehen, deren Größe noch dazu mit der Zeit wechselt und die nur in Sulfatlösungen stets als ein $^5/_6$ basisches Salz ausgeschieden werden. Obwohl es sich also bei den genannten Titrationen um Ionenreaktionen handelt, bei deren Ablauf mit zeitlichen Verzögerungen nicht zu rechnen sein sollte, verursacht die Stöchiometrie der Umsetzung und die unerwartete Abhängigkeit von der Zeit ernste Bedenken gegen ihre Verwendung als Schnellverfahren, solange nicht wenigstens sicher erwiesen ist, daß stets quantitativ beispielsweise allein ein $^5/_6$ basisches Salz als Endprodukt der Umsetzung entsteht und für den Äquivalenzpunkt maßgebend ist. Leider erhält die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes darüber hinaus vielfach noch Differenzierungen durch die bekannte Erscheinung der Okklusionen bei der Hydroxydfällung, die

ebenfalls eine Abhängigkeit des Äquivalenzpunktes von der Konzentration vortäuschen können und bei Titration in stärker konzentrierten Lösungen also auch stärker zum Ausdruck gelangen können. Schließlich kommt als erschwerender Umstand hinzu, daß bei Titration mit Basen an der Eintropfstelle gebildetes Aluminiumhydroxyd sich oft der Wiederauflösung hartnäckig erwehrt und zur Einhaltung sehr geringer Titriergeschwindigkeiten zwingt, so daß z. B. Bushey[5] eine direkte Titration mit Natronlauge und einem p_H-Meter als Indicator als völlig ungeeignet bezeichnet und nur die umgekehrte Titration einer Lauge mit Säure verwendet. Da der für Aluminatlaugen beobachtete Wendepunkt der potentiometrischen Kurve auch dann nicht dem erwarteten Äquivalenzpunkt entspricht und sich Okklusionen bemerkbar machen, wird Aluminium schließlich in schwach saurer Lösung mit Fluorid gebunden und der Säureüberschuß zurücktitriert. Es versteht sich von selbst, daß auch dieses Verfahren dann nicht mehr als einfache Schnellmethode angesprochen werden kann.

Ziehen wir schließlich bei diesen Überlegungen auch konduktometrische Bestimmungsmethoden mit in Betracht, die allem Anschein nach z. B. speziell für die Reaktion mit Fluoriden gut möglich und gut anwendbar sein sollten, dann kommt als neuer die Anwendung als Schnellverfahren stark behindernder Gesichtspunkt zur Geltung, daß die Bildung von AlF_6^{3-} nur in gesättigter Natriumchloridlösung stöchiometrisch und schnell verläuft, so daß im Verlauf einer Titration nur sehr geringe Leitfähigkeitsänderungen stattfinden und die erzielbare Genauigkeit dementsprechend gering ist. Wird nicht mit Fluorid sondern mit Arsenit[21] konduktometriert, dann wiederum erfolgt Bildung basischer neutraler und saurer Arsenite, so daß sich die Anwendung des Verfahrens aus Gründen der Stöchiometrie verbietet.

Es darf auch nicht unerwähnt bleiben, daß sowohl bei potentiometrischen[9] wie bei konduktometrischen Bestimmungen Ablagerungen von Aluminiumhydroxyd auf den Elektroden zu Fehlangaben Anlaß geben können.

Hochfrequenztitrationen

Die geschilderten Umstände haben uns veranlaßt, auch eine Anwendung der Hochfrequenztitration[8] auf die Analyse von Aluminatlaugen zu erproben und sie auf ihre Verwendbarkeit als ein Schnellverfahren zu prüfen, da ihre Ausführung sehr einfach ist, da ferner auch eine Registrierung von Titrationskurven ohne Schwierigkeiten zu verwirklichen ist[1] und da hochfrequenztitrimetrisch an Elektroden gearbeitet wird, die mit dem Meßgut nicht in Berührung gelangen, so daß „Vergiftungserscheinungen“ und ähnliche Störungen entfallen. Auch lassen Versuche von Finston u. Kramer[14] erkennen, daß bei Titration von 0,04 n NaF-Lösung mit $AlCl_3$-Lösung selbst bei Gegenwart eines

10fachen Überschusses an Natriumchlorid noch eine einwandfreie Ermittlung des Äquivalenzpunktes aus dem der Konduktometrie sehr ähnlichen Titrationskurvenbild möglich ist, daß also bei Auswahl günstiger Bedingungen Empfindlichkeiten erzielbar sind, die für eine Verwendung der Hochfrequenztitration sprechen. Insbesondere hat uns auch ein erster Versuch von Huber[20] veranlaßt, eine nähere Untersuchung dieser Methode vorzunehmen, da sich bei Titrationen angesäuerter Aluminatlösungen mit Natronlauge Äquivalenzpunkte zu erkennen gaben, die eine gleichzeitige Analyse des Gehaltes an freier Säure sowie an gebundenem Alkali aussichtsreich erscheinen ließen.

Messungen an Aluminiumchloridlösungen

Als Standardlösungen dienten sowohl durch Auflösen von Reinstaluminium (99,99%) in überschüssiger Salzsäure (Lösungen A und B) als auch aus kristallisiertem Aluminiumchlorid (p. a.) hergestellte Lösungen (C und D), deren Titer gravimetrisch mit Oxin, zu einem Teil auch hochfrequenztitrimetrisch überprüft war. Titriert wurde in dem von Cruse u. Huber[8] beschriebenen Gerät bei 34—35 MHz in der dort ebenfalls angegebenen Becherglaszelle (100 ml), wodurch der Bereich größter Meßempfindlichkeit bei Leitfähigkeiten 0,01 bis 0,001 n Lösungen echter Elektrolyte festgelegt war. Da die vollständige Ausfällung des Hydroxyds noch im sauren Bereich erfolgt, konnte ein Abschluß der Lösungen von der Kohlensäure der Luft unterbleiben. Temperaturkonstanz erzielten wir durch eine Glas-Temperierschlange innerhalb der Lösung.

Die Kurven für die Titration von Aluminiumchlorid mit Basen, von denen ein Beispiel in Abb. 2 wiedergegeben ist, sind für Natronlauge und für Barytlauge in

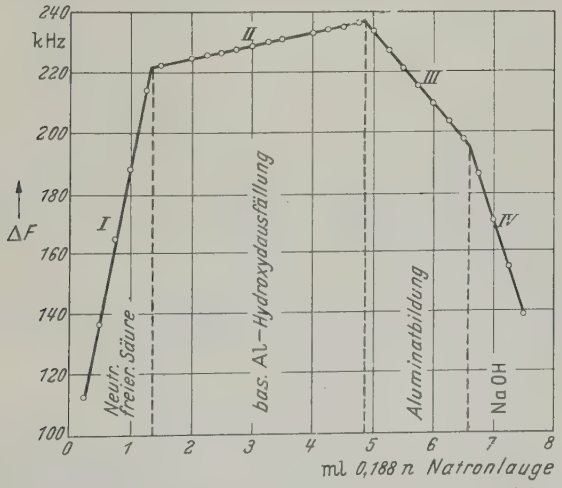


Abb. 2. Hochfrequenztitration von 2,5 ml 0,1 m $AlCl_3$-Lösung in 65 ml mit 0,188 n Natronlauge

ihrem Verlauf und in der quantitativen Auswertung — wie nicht anders zu erwarten ist — völlig analog. Kurvenstück I repräsentiert die Neutralisation der freien Säure, II die Ausfällung von basischem Hydroxyd, III die Aluminatbildung und IV die Leitfähigkeitszunahme infolge des Basenüberschusses.

Tabelle 1

Standard-$AlCl_3$-Lösung	angewandte Menge in ml	resultierende Al-Konzentration in der Endlösung	Konstanz der freien Säure a)	Abweichung von der Theorie %	Auswertung Kurvenstück II		Auswertung Kurvenstück II u. III	
					Verbrauch an ml 10^{-1} n NaOH	Differenz gegen die Theorie % b)	Verbrauch an ml 10^{-1} n NaOH	Differenz gegen die Theorie % b)
A	1,5 ml 10^{-1} m angesäuert	$0{,}7 \cdot 10^{-2}$ n	1,023		3,96	—11,9	6,20	(+3,3)
A	2,5 ml 10^{-1} m angesäuert	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ n	1,000		6,63	—11,6	9,95	—0,5
A	5 ml 10^{-1} m angesäuert	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	1,008		13,1	—12,7	nicht aufgenommen	
A	5 ml 10^{-1} m angesäuert	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	1,013		13,22	—11,8	19,0	—5
B	2 ml 10^{-1} m angesäuert	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$ n	1,77		5,3	—11,7	nicht aufgenommen	
B	3 ml 10^{-1} m angesäuert	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$ n	1,76		7,88	—12,4	11,75	—2,1
B	4 ml 10^{-1} m angesäuert	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$ n	1,788		10,53	—12,1	nicht aufgenommen	
B	5 ml 10^{-1} m angesäuert	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	1,757		13,2	—12	19,5	—2,3
C	5 ml 10^{-1} m +5 ml 10^{-1} n HCl	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	1,012	+1,2	13,27	—11,6	nicht aufgenommen	
C	„ „	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	1,016	+1,6	13,22	—11,8	19,9	—0,5
D	5 ml 3,958 $\cdot 10^{-2}$ m angesäuert	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$ n	1,17		5,18	—12,5	7,82	—1,0

Anmerkungen zu Tabelle 1

a) Der vorhandene Gehalt an freier Salzsäure war nur bei Lösung C genau bekannt. Um Bezugszahlen für den analytischen Fehler zu erhalten, ist in der Spalte „Konstanz der freien Säure" die zur Neutralisation freier Säure erforderliche Menge 10^{-1} n Natronlauge in Milliliter angegeben, dividiert durch die Milliliter angewendeter Standard-Al-Lösung.

b) Gibt die Abweichungen in Prozenten von den theoretisch notwendigen 3 Äquivalenten NaOH für 1 Mol Al^{3+} nach der Formel:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

bzw. 4 Äquivalenten nach der Formel:

$$Al^{3+} + 4\,NaOH \rightarrow Na\,Al(OH)_4 + 3\,Na^+.$$

Die Ergebnisse einer Reihe von Analysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle angegebenen Ausgangsmengen der Probelösungen wurden auf 65 ml aufgefüllt und bei 22° C analysiert. Die Tab. 1 zeigt, daß bei Titration salzsaurer Aluminiumchloridlösungen mit Natronlauge bei Auswertung des Kurvenstücks II ein konstanter Mindergehalt von 12% auftritt, der bei 11 Testanalysen an vier verschiedenen Probelösungen auf 0,7% genau reproduzierbar war. Die Reaktion verläuft also nicht in den erwarteten stöchiometrischen Verhältnissen, was übrigens auch TER

Haar u. Bazen[18] bei Bestimmungen mit Komplexon III feststellten. Die gute Reproduzierbarkeit der Mindergehalte aber läßt eine analytische Bestimmung des Aluminiums auf diese Weise trotzdem zu, mindestens so lange in einem Konzentrationsbereich zwischen $7 \cdot 10^{-3}$ und $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n gearbeitet wird. Die Berücksichtigung des Abschnitts III, d.h. der Aluminatbildung, lieferte sehr stark schwankende Ergebnisse, offenbar da bei jeder Titration wechselnde Mengen Hydroxyd in der Kälte durch Base nicht angegriffen und somit nicht mit erfaßt wurden. Die Bestimmung der freien Säure war auf 1,5% genau möglich.

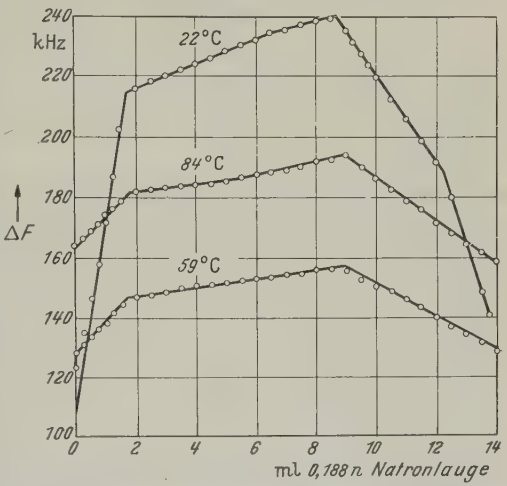


Abb. 3. Hochfrequenztitration von 5 ml 0,1 m $AlCl_3$-Lösung und 5 ml 0,1 n Salzsäure in 65 ml mit 0,188 n Natronlauge bei 22, 59 und 84° C

Die Dauer einer Titration mit Natronlauge beträgt etwa 30 min, von denen allein 20 min zur Aufnahme des ersten Kurvenstücks erforderlich sind, da zunächst ausgefallenes Hydroxyd sich nur sehr langsam wieder auflöst. Fast die gesamte übrige Zeit ist für die Aufnahme des Kurvenstücks III notwendig, weil auch die Aluminatbildung nur sehr langsam erfolgt.

Zur Verringerung der Titrierdauer haben wir je 5 ml der Lösung C (0,1 m) zusammen mit 5 ml 0,1 n Salzsäure auch bei höheren Temperaturen mit Natronlauge titriert. Die Wiederauflösung des Hydroxyds erfolgt dann viel rascher, so daß auch größere Titriergeschwindigkeiten möglich werden. Allerdings muß dann, wie die Titrationskurven in Abb. 3 veranschaulichen, auch eine verringerte Genauigkeit in Kauf genommen werden, da die Schnittwinkel der Kurvenstücke stark wachsen. Tab. 2 enthält die Meßergebnisse für 22, 59 und 84° C und läßt erkennen, daß der bei Raumtemperatur festgestellte Minderbetrag von 11,8% mit steigender Temperatur herabgesetzt wird. Eine Auswertung für Kurvenstück III haben wir wegen der allzu stumpfen Schnittwinkel nicht vorgenommen. Freie Säure wird auch bei erhöhten Temperaturen mit unveränderter Genauigkeit von etwa 1,5% erfaßt.

Tabelle 2

Temperatur °C	Verbr. 0,1 n NaOH f. freie Säure ml	Differenz gegen die Theorie %	Auswertung Kurvenstück II	
			Verbrauch an 0,1 n NaOH ml	Differenz gegen die Theorie %
22	5,08	+1,6	13,22	—11,8
59	5,10	+1,8	13,31	—11,3
84	5,10	+1,8	13,5	—10,0

Werden mit einem Salzsäureüberschuß versetzte Aluminatlaugen titriert, so erfährt die Probelösung durch dieses Ansäuern eine erhebliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration und also auch der Leitfähigkeit. Sie kann eine untragbare

Tabelle 3

Zusatz 0,1 n NaCl in ml	Verbrauch an ml 0,1 n NaOH f. Kurvenstück I	Auswertung Kurvenstück II	
		Verbrauch an 0,1 n NaOH in ml	Differenz gegen die Theorie %
0	5,07	13,22	—11,8
15	5,03	13,1	—12,7
25	5,04	13,1	—12,7

Herabsetzung der Meßempfindlichkeit auslösen, die ja bei Hochfrequenztitrationen an einen bestimmten Konzentrations- bzw. Leitfähigkeitsbereich gebunden ist[8]. Wir haben daher auch den Einfluß nicht zu groß bemessener Zusätze an Natriumchlorid auf das Analysenergebnis geprüft und bei Titration von jeweils 5 ml der 0,1 m Aluminiumchloridlösung A die Werte der Tab. 3 erhalten. Sogar bei Zusatz der 5fachen Menge Natriumchlorid (in Mol gerechnet) liegt also die Analysengenauigkeit noch innerhalb der Fehlergrenze von $-12 \pm 0{,}7\%$ mit einer nur sehr geringen Verschiebung des Fehlers zu größeren Beträgen bei erhöhtem Elektrolytzusatz. Eine noch weiter reichende Untersuchung dieser Konzentrationsabhängigkeit war mit der verwendeten Meßzelle nicht mehr möglich.

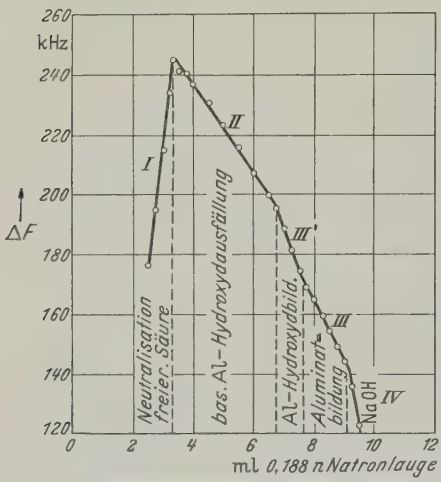


Abb. 4. Hochfrequenztitration von 5 ml 0,054 m $Al_2(SO_4)_3$-Lösung in 65 ml mit 0,188 n Natronlauge

Schließlich haben wir auch die für eine direkte Titration von Aluminatlauge mit Salzsäure benötigte Zeit kontrolliert. Zwar wird das Aluminat durch Salzsäure ausreichend rasch zersetzt, doch verlangt die Auflösung des Hydroxyds erstaunlich lange Zeiten und verläuft in der Kälte auch nicht quantitativ, so daß Titrierzeiten von mindestens 60 min erforderlich sind und eine weitere Prüfung auf den Analysenfehler unterblieb. Wird die direkte Titration bei erhöhten Temperaturen ausgeführt, dann werden die Schnittwinkel der Kurvenstücke recht stumpf, die Resultate also entsprechend unsicher.

Tabelle 4

ml Al-Lösung	resultier. Konzentr. in der Endlösung	Verbrauch 0,1 n NaOH f. freie HNO_3 ml	Abschnitt II		Abschnitt III u. II	
			Verbrauch an 0,1 n NaOH ml	Differenz gegen die Theorie %	Verbrauch an 0,1 n NaOH ml	Differenz gegen die Theorie %
2	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$ n	2,22	3,35	—11,3	4,82	—4,2
10	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ n	2,2	6,68	—11,5	9,77	—3,0
15	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$ n	2,2	10,0	—11,8	14,75	—2,4
20	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$ n	2,2	13,35	—11,7	19,1	—5,0

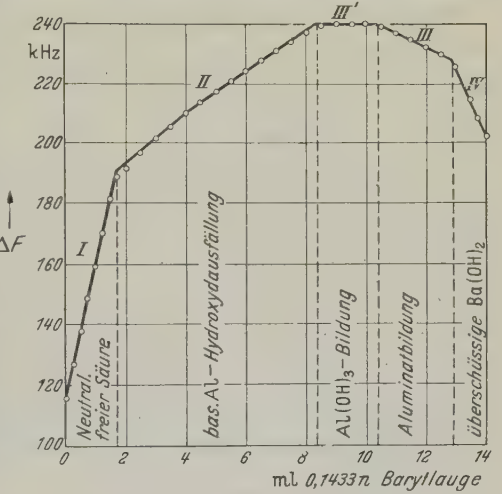
Messungen an Aluminiumnitratlösungen

Zur Prüfung des Verhaltens mit Salpetersäure angesäuerter Aluminatlaugen wurden Modellversuche an 0,0252 m Aluminiumnitratlösungen ausgeführt, die nach der Oxinmethode gravimetrisch eingestellt und mit jeweils 2 ml verdünnter Salpetersäure versetzt waren. Tab. 4 enthält die Ergebnisse.

Die Schwankungen in der Bestimmung der freien Säure lagen bei etwa 1%. Der durchschnittliche Mindergehalt des Hydroxyds an OH^- betrug 11,6%. Wird berücksichtigt, daß auch für die Oxinmethode eine Fehlergrenze von 0,5 bis 1% zugestanden werden muß, so decken sich die Ergebnisse also mit den Messungen an den Chloridlösungen. Die Auswertung der Aluminatbildung führte wiederum zu schwankenden Minuswerten, da auch hier wechselnde Hydroxydmengen ungelöst blieben. Titrationen mit Barytlauge zeigten die gleichen Resultate.

Messungen an Aluminiumsulfatlösungen

Es zeugt für die Eignung der Hochfrequenztitration als analytisch wertvollem Hilfsmittel, wenn auch Sulfatlösungen, also mit Schwefelsäure angesäuerte Aluminatlaugen oder zunächst wieder Modellösungen von Aluminiumsulfat (eingestellt mit Oxin) mit Natronlauge oder Barytlauge titriert werden. In Abb. 4 nnd 5 sind Beispiele dieser Titrationen mit ihren gegenüber den Messungen in Chlorid- und Nitratlösungen deutlich abweichenden Kurvenzügen wiedergegeben. Wird mit Natronlauge titriert, so fällt insbesondere die starke Änderung der Leitfähigkeit im Bereich des neu auftretenden Kurvenstücks III′ auf, die — mit dem Kurvenstück III ver-

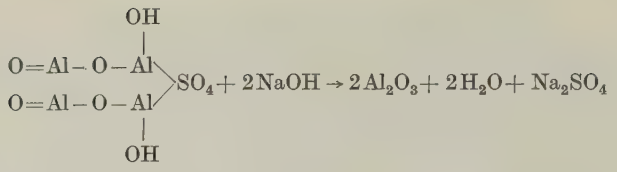


(Abb. 5. Hochfrequenztitration von 5 ml 0,054 m $Al_2(SO_4)_3$-Lösung in 65 ml mit 0,1433 n Barytlauge

Tabelle 5

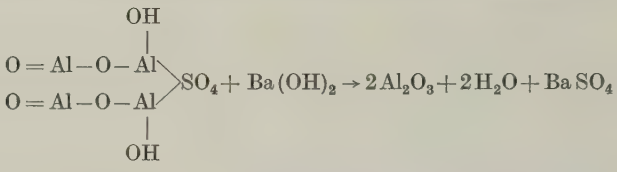
ml 5,4·10⁻² m Al-sulfat	Konzentration in der Endlösung	Konstanz d. freien H_2SO_4	Auswertung: Knick II/III′ Differenz gegen $Al(OH)_3$ %	Auswertung: Knick III′/III Differenz gegen $Al(OH)_3$ %	Auswertung: Knick III/IV Differenz gegen $Al(OH)_3 + AlO_2^-$ %
5	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ n	1,28	—21,8	—3,3	+0,8
5	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ n	1,28	—20,7	—4,4	0
10	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ n	1,295	—12,5	—4,3	+1,0

glichen — auf den Unterschied der Beweglichkeit von Sulfat- und Aluminat-Ionen zurückzuführen ist ($u_{SO_4^{2-}} = 136{,}6$, $u_{AlO_2^-}$ = etwa 34 $cm^2 V^{-1} sec^{-1}$ (3) bei 18° C), entsprechend den für diese Bereiche maßgebenden Umsetzungen



und $Al_2O_3 + 2\,NaOH \rightarrow H_2O + 2\,NaAlO_2$.

Wird mit Barytlauge titriert, dann trägt mit der für III′ maßgebenden Umsetzung



kein Reaktionsprodukt zur Leitfähigkeitsänderung bei und die dann beobachtete geringe Änderung ist allein auf die Verdünnung der Lösung zurückzuführen und stellt eine Leitfähigkeitsabnahme dar (Abb. 5).

Unterschiede gegenüber dem Verhalten von Chlorid- und Nitratlösungen fallen auch bei der quantitativen Auswertung auf. Zwar liegen die Analysenfehler für die Säurebestimmung, wie Tab. 5 zeigt, wiederum bei etwa 1%, werden aber — mit aller Vorsicht — die Knickpunkte II/III′ und III′/III ausgewertet, so zeigt sich, daß ersterer der abgeschlossenen Bildung des $^5/_6$ basischen Sulfates, der letztere der beendeten Umwandlung dieses Sulfats in Al_2O_3 entspricht. Interessant ist, daß bei Verwenden von Sulfatlösungen der Knickpunkt III/IV sehr viel genauer bestimmbar ist, so daß sich auf der Aluminatbildung eine Analyse mit 1% Genauigkeit aufbauen läßt.

Tabelle 6

ml $5{,}4 \cdot 10^{-2}$ m Al-sulfat	Konzentration in der Endlösung	Auswertung		
		Knick II/III′ Differenz gegen $Al(OH)_3$ %	Knick III′/III Differenz gegen $Al(OH)_3$ %	Knick III/IV Differenz gegen $Al(OH)_3 + AlO_2^-$ %
2,5	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$ n	—19,6	—0,6	+0,7
5,0	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ n	—18,7	+1,1	+0,5
7,5	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$ n	—20,2	+1,2	—0,6

Die Titration mit Barytlauge lieferte bei der Analyse von Aluminiumsulfatlösungen im wesentlichen das gleiche Ergebnis (Tab. 6). Hier dürfte sogar die Analysengenauigkeit für die Aluminatbildung 0,7% erreichen, in guter Übereinstimmung mit Angaben von Kolthoff[23].

Titrationen mit organischen Reagentien

Der Vollständigkeit wegen wollen wir auch auf Versuche hinweisen, die wir hochfrequenztitrimetrisch mit Morin[17], Eriochromcyanin[13] und N-Benzoylphenylhydroxylamin[38] unternahmen, die jedoch sämtlich wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit für Schnellbestimmungen

nicht in Frage kommen. Wird beispielsweise eine Aluminiumchloridlösung direkt mit Morin titriert, so entsteht nach Abb. 6 das grundsätzlich gut auswertbare Kurvenbild erst dann, wenn nach jeder Reagenszugabe 20 min vergehen, womit der Zeitaufwand für eine Titration untragbar groß wird. Es kommt hinzu, daß die Reaktion bereits nach Zugabe eines Mols Morin je Mol Al-Ion beendet zu sein scheint, entgegen dem Befund von SCHANTL[37], der die 1:3-Verbindung allerdings unter anderen Bedingungen isolierte.

Der übermäßige Zeitaufwand ist auch bei Titration von Chloridlösungen mit Eriochromcyanin erforderlich, ganz abgesehen von dem

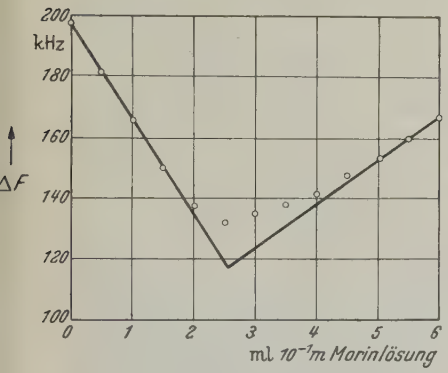


Abb. 6. Hochfrequenztitration von 3 ml 0,1 m $AlCl_3$-Lösung in 65 ml mit 0,1 m Morinlösung in Glykolmonomethyläther

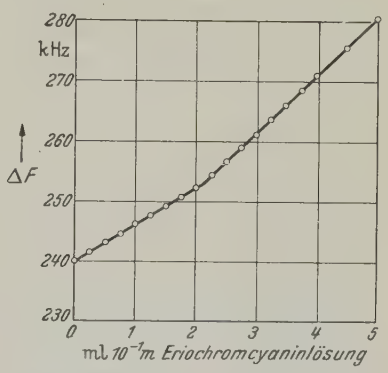


Abb. 7. Hochfrequenztitration von 2 ml 0,1 m $AlCl_3$-Lösung in 65 ml mit 0,1 m wäßriger Eriochromcyaninlösung

unter den verwendeten Versuchsbedingungen sehr stumpfen und nur ungenau auswertbaren Schnittwinkel des Kurvenzuges in Abb. 7. Diese außerordentlich trägen Reaktionen spiegeln sich auch in amperometrischen Titrationen wieder, die wir mit Morin in Monochloressigsäure-Pufferlösung bei p_H 3,5 und bei 0 V und 39° C mit $Fe(NO_3)_3$ als „Indicator", mit Eriochromcyanin dagegen bei —0,7 V in Acetatpufferlösung bei p_H 3,8, bei 22° C und mit KCl- und Gelatinezusatz (0,25 n bzw. 0,005%) ausführten. Im letzten Beispiel reichte selbst eine Temperatursteigerung auf 60° C nicht aus, um die Analyse in tragbarer Zeit auszuführen.

Das Problem der schnellanalytischen Aluminiumbestimmung bleibt somit heute noch ungelöst. Zwar kann eine Titration von Aluminiumchlorid- oder Aluminiumnitratlösungen mit Natronlauge oder mit Barytlauge hochfrequenztitrimetrisch bei Berücksichtigung des konstanten Minderbetrags von 12% auf $\pm$0,7% genau oder bei Verwendung von Aluminiumsulfatlösungen mit dem Äquivalenzpunkt der Aluminatbildung auf 1% genau ausgeführt werden. Auch für elektrochemische Methoden aber schreibt die Trägheit der mit dem Titriervorgang

verbundenen chemischen Umsetzungen Titriergeschwindigkeiten vor, die bei 20—30 min für die Einzelbestimmung liegen und nicht unterschritten werden können, auch wenn meßtechnisch eine bedeutend höhere Geschwindigkeit möglich wäre.

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule gebührt unser Dank für die Stiftung des für die amperometrischen Messungen verwendeten Radiometer-Registrierpolarographen. Die Arbeiten wurden zudem in liebenswürdiger Weise durch die Martinswerk G.m.b.H., Bergheim/Erft, unterstützt, wofür wir an dieser Stelle ausdrücklich und herzlich ebenfalls danken möchten.

Literatur

[1] Blaedel, W. J., and H. V. Malmstadt: Analyt. Chemistry **24**, 450 (1952); vgl. diese Z. **139**, 42 (1953). — [2] Blum, W.: J. Amer. chem. Soc. **35**, 1500 (1913). — [3] Bode, H.: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 44 (1952). — [4] Britton, H. T. S.: J. chem. Soc. (London) **127**, 2121 (1925). — [5] Bushey, A. H.: Analyt. Chemistry **20**, 169 (1948); vgl. diese Z. **130**, 70 (1949/50). — Vgl. auch H. L. Watts and D. W. Utley: Analyt. Chemistry **25**, 864 (1953); vgl. diese Z. **142**, 382 (1954). — [6] Castor, C. R., and J. H. Saylor: Analyt. Chemistry **24**, 1369 (1952); vgl. diese Z. **141**, 447 (1954). — [7] Centnerzwer, M.: Z. physik. Chem. A **131**, 224 (1928). — [8] Cruse, K., u. R. Huber: Angew. Chem. **66**, 625 (1954); vgl. diese Z. **146**, 439 (1955). — [9] Davis, H. L., and E. C. Farnham: J. physic. Chem. **36**, 1057 (1932). — [10] Denk, G., u. J. Alt: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 244 (1952). — [11] Denk, G., u. L. Bauer: Z. anorg. allg. Chem. **267**, 89 (1951). — [12] Drossbach, P.: Z. anorg. allg. Chem. **166**, 225 (1927); vgl. diese Z. **75**, 61 (1928). — [13] Eegriwe, E.: diese Z. **76**, 438 (1929); **108**, 268 (1937). — [14] Finston, H. L., and S. L. Kramer: Quarterly Progress Rep., Brookhaven Nat. Lab. **117**, 63 (1951). — [15] Fischer, H. W.: Habilitationsschrift, Breslau 1908; vgl. Chem. Zbl. **1909**, I, 260. — [16] Fogh, J.: Medd. Danske Selsk. **3**, Nr. 15, 4 (1920/21). — [17] Goppelsroeder, F.: diese Z. **7**, 195 (1868). — [18] ter Haar, K., u. J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 23 (1954); vgl. diese Z. **142**, 457 (1954). — [19] Hildebrand, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **35**, 863 (1913); vgl. diese Z. **53**, 186 (1914). — [20] Huber, R.: Diplomarbeit. T. H. Aachen 1953. — [21] Hubicka, K.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. A **5**, Nr. 1 (1950); vgl. Chem. Abstr. **1953**, 9210. — [22] Kanning, E. W., and F. H. Kratli: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 381 (1933). — [23] Kolthoff, I. M.: Z. anorg. allg. Chem. **112**, 181 (1920). — [24] Konopik, N.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 289 (1953); vgl. diese Z. **145**, 198 (1955). — [25] Lacroix, S.: Ann. Chimie (12) **4**, 5 (1947); vgl. diese Z. **132**, 118 (1951). — [26] Lydersen, D.: diese Z. **139**, 401 (1953). — [27] Madshagaladse, K. L.: Zawodskaja Laborat. (Betriebslab.) **6**, 305 (1937); vgl. Chem. Zbl. **1938**, II, 362. — [28] Martin, A. E.: J. Soc. chem. Ind., Trans. **56**, 179 (1937); vgl. diese Z. **112**, 117 (1938). — [29] Mikula, J. J., u. M. Codell: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 467 (1953); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [30] Neuberger, A.: diese Z. **116**, 1 (1939). — [31] Nikolski, B. P., u. W. J. Paramonova: Z. physik. Chem. A **159**, 47 (1932). — [32] McNulty, B. J., G. F. Reynolds and E. A. Terry: Nature (London) **169**, 888 (1952); vgl. diese Z. **138**, 369 (1953). — [33] Parks, T. D., and L. Lykken: Analyt. Chemistry **20**, 1102 (1948). — [34] Ringbom, A., u. B. Wilkman: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 22 (1949); vgl. diese Z. **130**, 236 (1949/50). — [35] Rubaschkin, S. J., u. S. M. Gutman: Zawodskaja Laborat. (Betriebslab.) **5**, 722 (1936); vgl. diese Z. **112**, 266 (1938). — [36] Sanko, A. M.: Dopovidi Akad. Nauk USSR **1940**, 27; vgl. Chem. Zbl. **1942**, II, 1606. — [37] Schantl, E.: Mikrochemie **2**, 174 (1924). — [38] Shome, S. C.: Analyst (London) **75**, 27 (1950); vgl. diese Z. **131**, 366 (1950). — [39] Stefanowski, W.: Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) B **5**, 92 (1932); vgl. Chem.

Zbl. **1933**, I, 642. — [40] TREADWELL, W. D., u. E. BERNASCONI: Helv. chim. Acta **13**, 500 (1930). — [41] TREADWELL, W. D., u. J. E. BONER: Helv. chim. Acta **17**, 774 (1934). — [42] TREADWELL, W. D., u. H. STERN: Helv. chim. Acta **7**, 633 (1924); vgl. diese Z. **81**, 466 (1930). — [43] TRIFONOV, A., u. C. SCHEJTANOV: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 506 (1952); vgl. diese Z. **144**, 138 (1955). — [44] WILLARD, H. H., and J. A. DEAN: Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951).

Prof. Dr. K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld, Paul-Ernst-Str. 4

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Fällung und Bestimmung von Strontium als sekundäres Phosphat*

Von

G. DENK, RENATE DUNKEL und C. KELLER

(Eingegangen am 4. Mai 1956)

Fällt man neutrale Strontiumsalzlösungen mit sekundärem Alkaliphosphat, so erhält man gallertige Niederschläge, deren Zusammensetzung nicht der Formel $SrHPO_4$ entspricht. Da sie einen Phosphatgehalt aufweisen, der zwischen dem von $SrHPO_4$ und $Sr_3(PO_4)_2$ liegt, enthalten sie zum Teil wohl auch tertiäres Phosphat oder das basische Phosphat $3\,Sr_3(PO_4)_2 \cdot Sr(OH)_2$.

Sekundäres Strontiumphosphat entsteht nach L. BARTHE[1] und ebenso nach W. SKEY[7] bei der Fällung saurer Strontiumsalzlösungen mit Dinatriumhydrogenphosphat bei Temperaturen unter 50° C. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden körnig und hat dann die Formel $SrHPO_4$. Nach A. JOLY[3] fällt bei 100° C nur teilweise $SrHPO_4$ aus. C. NEUBERG u. B. REWALD[4] haben sekundäres Strontiumphosphat aus Strontiumhydroxyd und der berechneten Menge Phosphorsäure dargestellt, aber dabei nur eine Gallerte erhalten. In leicht filtrierbarer Form entsteht die Verbindung nach I. A. BENKISER u. F. DRAISBACH[2] aus einer sauren Lösung von Strontiumphosphat, die mit Soda neutralisiert, mit Alkalimonohydrogenphosphat versetzt und dann bei 5—10 at auf 150—200° C erhitzt wird. Größere Kristalle bilden sich nach A. DE SCHULTEN[6] bei sehr langsamer Fällung einer verdünnten, salzsauren Lösung von Strontiumchlorid und sekundärem Natriumphosphat mit Ammoniak im Laufe von 6 Tagen. W. RATHJE[5] endlich hat die Verbindung bei 0° C erhalten durch gleichzeitige Zugabe molarer Lösungen

* Herrn Prof. Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag gewidmet.

von Strontiumnitrat und Kaliumdihydrogenphosphat zu Wasser, welches mit Natronlauge dauernd neutral gehalten wurde.

Wie wir fanden, ist die Verbindung überraschend leicht in gut kristallisierter Form zu erhalten, wenn man eine Lösung von Strontiumchlorid und primärem Kaliumphosphat bei Siedetemperatur langsam mit Kalilauge versetzt. Der zunächst flockige Niederschlag wird nach einigen Minuten kristallin; er besteht aus mikroskopisch kleinen, zum Teil gekreuzten Prismen oder Stäbchen. Die Fällung beginnt bei p_H 4, ist bei etwa 5,7 quantitativ und verändert sich bei weiterer Zugabe von Kalilauge bis p_H 9 nicht merklich. Erst bei stärkerer Erhöhung der OH^--Ionenkonzentration wandeln sich die Kristalle sehr langsam um, aber selbst nach mehrstündigem Kochen mit 0,1 n Kalilauge ist das mikroskopische Bild nur wenig verändert. Die Analyse des bei p_H 6 isolierten und mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlags ergab nach dem Trocknen auf Ton über Silicagel: 47,61% Sr, 51,88% PO_4; Sr:PO_4 = 1:1,005. Berechnet für $SrHPO_4$: 47,73% Sr, 51,73% PO_4.

Da Strontium auf diese Weise quantitativ ausgefällt werden kann und die Zusammensetzung des Niederschlags recht genau der Formel $SrHPO_4$ entspricht, untersuchten wir, ob die Reaktion für eine einfache gravimetrische Bestimmung dieses Metalls geeignet ist.

40—60 ml einer Strontiumchloridlösung wurden mit 10—20 ml einer 0,5 m KH_2PO_4-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann wurden einige Tropfen 1 n Kalilauge aus der Bürette zugegeben bis eben ein Niederschlag auftrat. Die Suspension wurde 5—10 min weiter gekocht, wobei die anfangs flockige Fällung kristallin wurde. Anschließend wurde weiter Kalilauge zugetropft, bis Methylrot einwandfrei gelb war. Der Umschlag ist zwar wegen der Pufferwirkung der Lösung unscharf, jedoch beeinflußt ein Überschuß von einigen Millilitern die Fällung nicht. Lösung und Niederschlag wurden noch 15 min heiß gehalten und nach etwa 1 Std durch einen Filtertiegel gegeben. Der Niederschlag, der ausgezeichnet filtrierte, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und dann gewogen.

Tabelle 1

Nr.	ml 0,5 m KH_2PO_4-Lösung	ml 1 n Kalilauge	mg Sr gegeben	mg Sr gefunden	Fehler in %
1	10	2,3	35,9	35,8	— 0,3
2	10	2,5	39,6	39,7; 39,7	+ 0,3
3	10	2,5	59,4	59,4; 59,6	+ 0,1
4	10	3,2	79,2	79,2	0
5	10	3,5	99,0	99,2; 99,6	+ 0,4
6	10	4,0	119,8	119,8; 120,0	+ 0,1
7	10	4,5	159,6	159,6; 159,7	0
8	20	5,6	199,4	200,0; 200,9	+ 0,5
9	20	7,9	398,9	403,7; 404,5	+ 1,1

Wie die in Tab. 1 zusammengestellten Versuche zeigen, werden bei Mengen von etwa 35—200 mg Strontium Werte erhalten, die im Durchschnitt um weniger als 0,5% von der Theorie abweichen. Auch die

durchgeführten Parallelbestimmungen zeigen befriedigende Übereinstimmung.

Statt den Niederschlag zu trocknen, kann man ihn auch zu $Sr_2P_2O_7$ verglühen. Man erhält dabei die gleichen Ergebnisse. Die Analyse des Glührückstandes erbrachte: 50,19% Sr, 49,82% P_2O_7; Sr:P = 1:1,000. Berechnet für $Sr_2P_2O_7$: 50,19% Sr, 49,81% P_2O_7.

In den folgenden Versuchsreihen wurde geprüft, welche Faktoren die quantitative Ausfällung des Strontiums als sekundäres Phosphat beeinflussen. Tab. 2 bringt zunächst Versuche, bei denen das Volumen der

Tabelle 2

Nr.	Vol. der $SrCl_2$-Lösung ml	Konz. KH_2PO_4 in der Fällungslösung	Konz. der verwendeten Kalilauge	mg Sr gegeben	mg Sr gefunden	Fehler in %	Bemerkungen
10	60	0,1 m	1 n	38,4	38,4	0	
11	100	0,1 m	1 n	79,8	79,6	— 0,3	
12	100	0,1 m	1 n	38,4	37,9	— 1,3	
13	150	0,1 m	1 n	38,4	38,0	— 1,0	
14	230	0,07 m	1 n	38,4	38,0	— 1,0	
15	40	0,1 m	1 n	59,4	50,1	— 15,5	mit 0,5 l Wasser gewaschen
16	40	0,1 m	1 n	119,7	105,9	— 10,8	
17	40	0,1 m	1 n	38,4	37,4	— 2,5	sofort filtriert
18	50	0,07 m	1 n	38,4	38,4	0	
19	50	0,15 m	1 n	38,4	38,5	+ 0,3	
20	50	0,25 m	1 n	38,4	38,8	+ 1,0	
21	50	0,4 m	1 n	38,4	39,0	+ 1,5	
22	50	0,1 m	0,1 n	38,4	38,3	— 0,3	
23	50	0,1 m	0,5 n	38,4	38,3	— 0,3	
24	50	0,1 m	1 n	38,4	38,4	0	
25	50	0,1 m	2 n	38,4	38,1	— 0,8	

$SrCl_2$-Lösung geändert wurde (Nr. 10—14). Ist es wesentlich größer als 60 ml, so werden die Auswaagen zu niedrig, besonders wenn die Strontiummenge gering ist. Daß der Niederschlag eine nicht unbeträchtliche Löslichkeit hat, zeigen auch die beiden nächsten Versuche, bei denen nach der Filtration mit viel kaltem Wasser gewaschen wurde (Nr. 15 u. 16). Damit das Strontiumphosphat vollständig auskristallisiert, darf erst 1 Std nach der Fällung filtriert werden (Nr. 17). Steigt die Konzentration an Kaliumphosphat in der Fällungslösung über 0,15 m an, so wird die Auswaage deutlich erhöht (Nr. 18—21). Bei den Versuchen 22 bis 25 wurde schließlich noch die Konzentration der zur Fällung verwendeten Lauge variiert. Mit 2 n Kalilauge wurde etwas zu wenig

Strontium gefunden, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß die Lösung beim Einfließen der Lauge örtlich zu alkalisch wird und dann teilweise tertiäres Phosphat gebildet wird. Obwohl man mit 0,1—1 n Kalilauge gute Werte erhalten kann, wurde fast immer mit 1 n Lauge gearbeitet. Sie hat den Vorzug, daß der Umschlag des Indicators verhältnismäßig gut zu erkennen ist.

Von anderen Indicatoren, die außer Methylrot noch untersucht wurden, schlagen Phenolphthalein, Kresolrot, Phenolrot und Bromthymolblau zu weit im alkalischen Gebiet um, Methylorange, Bromphenolblau und Bromkresolpurpur zu früh im sauren Gebiet.

Das Gewicht des Niederschlags ändert sich bei mehrstündigem Trocknen zwischen 120 u. 180° C nicht; bei höherer Temperatur tritt eine sehr langsame Gewichtsabnahme ein.

Tabelle 3

Nr.	Konz. an Fremdsalz	Auswaage	Berechnete Auswaage als $SrHPO_7$	Abweichung in %	Bemerkungen
26	0,1 m KCl	120,4	119,8	+ 0,5	
27	0,1 m KCl	239,6	239,6	0	
28	0,2 m KCl	240,2	239,6	+ 0,3	
29	0,4 m KCl	119,2	119,8	— 0,5	
30	0,6 m KCl	118,0	119,8	— 1,5	
31	0,1 m KNO_3	240,1	239,6	+ 0,2	
32	0,2 m KNO_3	238,7	239,6	— 0,4	
33	0,3 m KNO_3	119,4	119,8	— 0,3	
34	0,8 m KNO_3	117,0	119,8	— 2,3	
35	0,3 m NaCl	86,8	87,0	— 0,2	
36	0,3 m NaCl	63,8	87,0	— 26,6	über Nacht gestanden
37	0,5 m NaCl	86,8	87,0	— 0,2	
38	0,8 m NaCl	95,0	87,0	+ 9,2	
39	1 m NaCl	95,0	87,0	+ 9,2	
40	0,2 m $NaNO_3$	87,0	87,0	0	
41	0,2 m $NaNO_3$	66,0	87,0	— 24,1	über Nacht gestanden
42	0,4 m $NaNO_3$	87,4	87,0	+ 0,5	
43	0,4 m $NaNO_3$	66,8	87,0	— 23,3	über Nacht gestanden
44	0,8 m $NaNO_3$	94,0	87,0	+ 8,0	
45	0,3 m NH_4Cl	240,5	239,6	+ 0,4	
46	0,5 m NH_4Cl	232,8	239,6	— 2,8	
47	1 m NH_4Cl	211,1	239,6	— 11,9	

Tab. 3 zeigt Versuche, bei denen der Einfluß einiger anderer Salze auf die Fällung von Strontium untersucht wurde. Bis zu einer Konzentration von etwa 0,4 m an Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat (Nr. 26—29 und 31—33) ist noch keine Änderung der Auswaage zu beobachten. Bei weiter steigender K^+-Ionenkonzentration aber nimmt das Gewicht des Niederschlages ab (Nr. 30 u. 34).

Besonders merkwürdig sind die Versuche mit Natriumsalzen. In Lösungen, die nicht mehr als 0,5 m an NaCl oder $NaNO_3$ sind, können richtige Werte erhalten werden (Nr. 35, 37, 40, 42). Bleibt jedoch die Fällung über Nacht stehen, so wird manchmal, durchaus nicht immer, ein viel zu niedriges Gewicht gefunden (Nr. 36, 41, 43). Da bei diesen Versuchen im Filtrat nur Spuren von Strontium nachzuweisen waren, muß angenommen werden, daß ein anderer Bodenkörper vorliegt. Die Auswaagen dieser drei Niederschläge stimmen annähernd mit dem Wert überein, der sich unter der Annahme errechnet, daß die Fällung die Zusammensetzung $3\,Sr_3(PO_4)_2 \cdot Sr(OH)_2$ hat, nämlich 68,07 mg. Das sekundäre Strontiumphosphat scheint sich also unter diesen Bedingungen in längerer Zeit in eine andere Verbindung, wahrscheinlich $3\,Sr_3(PO_4)_2 \cdot Sr(OH)_2$, umwandeln zu können. Steigt die Konzentration an Natrium-Ionen über 0,5 m, so wird die Auswaage zu hoch (Nr. 38, 39, 44). Vermutlich bildet sich das verhältnismäßig schwer lösliche Salz $NaSrPO_4$ (berechnetes Gewicht für diese Verbindung bei den Versuchen 38, 39, 44: 97,4 mg). Die zu leichten Fällungen sind sehr feinteilig, eine Kristallform ist unter dem Mikroskop nicht zu erkennen; die zu schweren sind schleimig und filtrieren sehr schlecht.

Ammoniumchlorid verhält sich ähnlich den Kaliumsalzen, nur wird schon bei geringerer Konzentration der Niederschlag erheblich zu leicht (Nr. 46, 47).

Auf Grund dieser Versuche ist es verständlich, daß für die Fällung von reinem $SrHPO_4$ nur die Verwendung von *Kali*lauge und primärem *Kalium*phosphat empfehlenswert ist, da mit den entsprechenden Natrium- oder Ammoniumverbindungen anders zusammengesetzte Niederschläge erhalten werden können. So wurden bei der Fällung mit Natronlauge und NaH_2PO_4 die Auswaagen 76,3; 162,0; 243,7 u. 329,3 mg statt 83,6; 167,2; 250,8 u. 334,4 mg gefunden.

Aus diesen Untersuchungen wurde für die Fällung von Strontium als sekundärem Phosphat folgende *Analysenvorschrift* ausgearbeitet: Man verdünnt die Lösung, die etwa 35—200 mg Sr enthalten kann, auf 40–60 ml, gibt je nach der Menge des Strontiums 10—20 ml 0,5 m KH_2PO_4-Lösung hinzu und erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden. Ein dabei schon auftretender Niederschlag stört nicht. Dann fügt man soviel 1 n Kalilauge hinzu, bis eine deutliche Fällung vorhanden ist, wozu bei neutralen Strontiumsalzlösungen einige Tropfen genügen und hält die Aufschlämmung nahe bei Siedetemperatur. Wenn der anfangs meist flockige Niederschlag kristallin geworden ist, was gewöhnlich nach 5—10 min eintritt, gibt man weiter Kalilauge zu, bis Methylrot rein gelb gefärbt ist, und fügt anschließend noch weitere 2—3 ml hinzu. Man läßt 15 min heiß stehen, nimmt vom Feuer, filtriert nach 1 Std durch einen Filtertiegel und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Der Niederschlag wird entweder 1 Std bei 120—130° C getrocknet (Faktor 0,4772; log 67873), oder zu $Sr_2P_2O_7$ verglüht (Faktor 0,5019; log 70058) und dann gewogen.

Die Bestimmung ist nur möglich, wenn keine Ionen vorliegen, die in schwach alkalischer Lösung ebenfalls schwer lösliche Phosphate bilden;

ebenso stören zusätzliche Kalium- und Natrium-Ionen, wenn ihre Konzentration größer als 0,4 m ist, NH_4^+-Ionen schon bei einer Konzentration $> 0{,}2$ m.

Zusammenfassung

Aus einer Lösung von Strontiumchlorid und primärem Kaliumphosphat kann bei Siedetemperatur mit Kalilauge gut kristallisiertes, sekundäres Strontiumphosphat niedergeschlagen werden. Die Fällung ist bei etwa p_H 6 quantitativ. Der Bodenkörper wird entweder nach dem Trocknen als $SrHPO_4$ oder nach dem Glühen als $Sr_2P_2O_7$ gewogen. Gegenüber der üblichen Bestimmung als Sulfat hat die Methode verschiedene Vorzüge. Es kann bereits nach 1 Std filtriert werden, während bei der Sulfatfällung über Nacht gewartet werden soll. Ferner ist der Niederschlag gut kristallisiert und filtriert daher ausgezeichnet, im Gegensatz zu $SrSO_4$, welches oft sehr langsam filtriert und gelegentlich auch durchs Filter läuft. Überdies muß bei der Bestimmung als Phosphat kein Alkohol zugesetzt werden. Wesentliche Nachteile der Phosphatmethode sind, daß alle anderen Ionen, die schwer lösliche Phosphate bilden, abgetrennt werden müssen und daß auch Alkali-Ionen höherer Konzentration stören.

Literatur

[1] Barthe, L.: C. R. Acad. Sci. Paris **114**, 1268 (1892). — [2] Benkiser, I. A., u. F. Draisbach: E. P. 298436 (1928). — [3] Joly, A.: C. R. Acad. Sci. Paris **103**, 1131 (1886). — [4] Neuberg, C., u. B. Rewald: Z. Ch. Ind. Koll. **2**, 324 (1908). — [5] Rathje, W.: Chem. Ber. **74**, 546 (1941). — [6] de Schulten, A.: Bull. soc. Min. **27**, 115 (1905). — [7] Skey, W.: Chem. News **22**, 61 (1870).

Prof. Dr. G. Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Kritische Überprüfung der papierchromatographischen l-Ascorbinsäure-Bestimmungsmethoden*

Von

Willibald Diemair, Heinz Janecke und **Mohamed Hassib Hafez Ragab**

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

Zur Erhaltung von Vitamin C in pflanzlichen Stoffen wurden in jüngster Zeit Verfahren, wie z. B. das Tiefgefrieren, die Anwendung von Schutzgasen, die Vakuumtrocknung, entwickelt, die dazu dienen sollen, insbesondere die oxydativen Veränderungen zu verhindern bzw. zu verlangsamen.

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstage gewidmet.

Die Wirkung einer Stabilisierung kann mit Hilfe einer spezifischen Vitamin C-Bestimmungsmethode geprüft werden. Da in den letzten Jahren verschiedene papierchromatographische Bestimmungsverfahren empfohlen wurden, denen eine weitgehende Spezifität zugesprochen wird, schien uns ihre Überprüfung, besonders im Hinblick auf die untere Erfassungsgrenze, nötig. Infolge der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit läßt sich eine einwandfreie Trennung der l-Ascorbinsäure von den störenden reduzierenden Stoffen erreichen.

Der qualitative Nachweis von l-Ascorbinsäure mit Hilfe der Papierchromatographie wurde erstmalig von S. M. Partridge[11] beschrieben. Weitere Untersuchungen und Methoden liegen vor von A. M. Mapson u. S. M. Partridge[9], Ž. Procházka u. S. Kořistek[12], M. Ulmann[17], F. Weygand[18], B. Johannesen[7], Y.-T. Chen, F. A. Isherwood u. L. W. Mapson[3], H. Schmidt u. Hj. Staudinger[14] sowie R. Strohecker, W. Heimann u. F. Matt[15].

Das Verfahren, das von einigen der aufgeführten Autoren auch mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung angewendet wurde, erlaubt infolge der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten eine Unterscheidung zwischen l-Dehydroascorbinsäure und l-Ascorbinsäure. Da die Rf-Werte jedoch verhältnismäßig dicht beieinander liegen, kann man nach dem Verfahren von R. Strohecker, W. Heimann u. F. Matt[15] beide Flecke zusammen ausschneiden, mit Schwefelwasserstoff reduzieren und nach dessen Vertreiben mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titrieren. Nach H. Schmidt u. Hj. Staudinger[14] wird die l-Dehydroascorbinsäure durch H_2S innerhalb von 30 min auf dem Papier reduziert. Im übrigen verfährt man nach der in der Papierchromatographie üblichen Technik: Mit Hilfe einer Vergleichslösung wird die Lage der l-Ascorbinsäure und der l-Dehydroascorbinsäure festgestellt, die entsprechend großen Flecke werden ausgeschnitten, mit Metaphosphorsäure oder Oxalsäure extrahiert und mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert.

Die als störend gefundenen Stoffe haben im Vergleich zu der l-Ascorbinsäure und der l-Dehydroascorbinsäure eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit, so daß Cystein und Glutathion (reduz.), Sulfit und Thiosulfat, Eisen(II)- und Zinn(II)-Salze, Reduktone sowie Reduktinsäuren, Quercetin usw. nicht das Ergebnis verändern können. Die l-Ascorbinsäure und die d-Isoascorbinsäure, die die Bräunung von schnellgefrorenen Früchten verhindern sollen[4, 13] und daher auch in Lebensmitteln anzutreffen sind, haben jedoch fast die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit. Bei Anwendung von Phenol-Eisessig (nach der Vorschrift von L. W. Mapson u. S. M. Partridge[9] hergestellt) als mobile Phase läßt sich eine bessere papierchromatographische Differenzierung der beiden Isomeren herbeiführen.

Im allgemeinen wird als Lösungsmittelgemisch Butanol-Eisessig-Wasser oder Phenol-Eisessig-Wasser empfohlen. Durch Zusatz einer kleinen Menge Kaliumcyanid läßt sich die oxydierende Wirkung von Kupfer ausschalten. Y.-T. Chen, F. Isherwood u. L. Mapson[3] verwenden mit Vorteil ein Gemisch von Butanol-Wasser-Oxalsäure oder von Phenol-Wasser-Oxalsäure. Mit dem Oxalsäurezusatz gelingt es, die etwa vorhandenen Schwermetallspuren in Komplexverbindungen überzuführen und auf diese Weise unwirksam zu machen. Die gleiche Verteilermischung empfehlen auch R. Strohecker, W. Heimann u. F. Matt[15]. Die Anwendung von Essigsäure an Stelle von Oxalsäure hat man heute, nachdem durch F. Alm[1] festgestellt werden konnte, daß sie keine stabilisierende Wirkung hat, verlassen. Um den Lufteinfluß auszuschalten, wurden auch Schutzgase, z. B. H_2S und CO_2, empfohlen.

Zur Sichtbarmachung der Flecke auf dem Papierchromatogramm werden im allgemeinen ammoniakalische Silbernitratlösung oder auch 2,6-Dichlorphenolindophenollösung verwendet, die einen weißen Fleck auf rosa oder blau gefärbtem Grund (die Farbe ist p_H-abhängig) bildet. Kakothelin wurde auch empfohlen[16]. Es hat die Eigenschaft, mit reduzierenden Stoffen violettgefärbte Verbindungen zu bilden, die nach 36 Std in blaugrün übergehen. Ammoniummolybdat gibt sofort einen blauen Fleck. B. Johannesen[7] verwendete diazotiertes 4-Methoxy-2-nitroanilin, das von M. Schmall, C. Pifer u. E. Wollish[13] in die l-Ascorbinsäureanalytik eingeführt wurde. Mit diesem Reagens erhält man blaue Flecke auf einem orangefarbenen Grunde. Von den weniger benutzten Reagentien erwähnt die Literatur Bromkresolgrün[5], Titanchlorid (blutrote Färbung)[20], Eintauchen des Chromatogrammes in Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und nachfolgendes Bespritzen mit o-Phenanthrolin-Salzsäure (rote Flecke)[2], Benzidin in einer Lösung von 20%iger Essigsäure und 80%igem Äthanol bzw. Phloroglucin in einer Lösung von 90%igem Äthanol und 10%iger Trichloressigsäure (ein braungelber Fleck nach dem Erwärmen auf 105° C)[6], 1%ige Lösung von 3,4-Dinitrobenzoesäure in 2 n Natriumcarbonatlösung (ein brauner Fleck auf blauem Grunde[8]), 6 Oxy-2,4,5-triaminopyrimidin-Schwefelsäure (brauner Fleck auf gelbem Grunde)[19]. Zu den erwähnten Möglichkeiten tritt noch die Sichtbarmachung mit Tetrazoliumsalzen. So ergeben 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) unter Formazanbildung rote Flecke und 2,2′-p (Di-o-methoxy)-diphenylen-3,3′-5,5′-tetraphenylditetrazoliumchlorid (BT) blaue Flecke auf weißem Grund[10]. Die Flecke mit l-Ascorbinsäure treten sofort hervor, wogegen die Reaktion mit Zuckern erst nach dem Erwärmen im Trockenschrank sichtbar wird.

Mit Hilfe dieser in der Ausführung verhältnismäßig einfachen Methode lassen sich äußerst geringe Mengen l-Ascorbinsäure spezifisch erfassen. Der Literatur kann man entnehmen, daß die Erfassungsgrenze von dem

Verteilungsmittel abhängig ist. Weiterhin hat man festgestellt, daß auch die Papiersorte eine Rolle spielt.

So berichtete B. TEGETHOFF[16], daß bei Verwendung von Butanol-Wasser-Eisessig (5 : 1 : 4) als mobile Phase und H_2S als Schutzgas (auf Schleicher & Schüll Papier 2043b) mit Hilfe von Kakothelin 5 μg l-Ascorbinsäure noch gut, 2,5 μg gerade noch nach 8—10stündiger Laufzeit nachweisbar waren. R. STROHECKER, W. HEIMANN u. F. MATT[15] konnten mit dem Molybdänreagens auf derselben Papiersorte noch 2 μg feststellen. Sogar 1 μg war noch zu erfassen, wenn der angefärbte Papierstreifen gegen das Licht gehalten wurde. Zu ihren Versuchen verwendeten sie Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5 und H_2S als Schutzgas. Z. PÁDR, M. ŠMÍD u. V. ŠÍCHO[10] berichteten, daß die Grenzen des Nachweises bei Verwendung von TTC bei etwa 15—20 μg, mit BT bei 10 μg l-Ascorbinsäure lagen. (Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5, Whatman-Papier Nr. 1.) Von Y.-T. CHEN, F. A. ISHERWOOD u. L. MAPSON[3] wissen wir, daß die Nachweisgrenze 1—2 $\mu g/cm^2$ auf Whatman-Papier Nr. 1 beträgt. H. SCHMIDT u. HJ. STAUDINGER[14] gestalteten das Verfahren noch spezifischer, indem sie die Flecke extrahierten, deren Lage sie durch Kontaktphotographie erkannt hatten, und in den Extrakten dann die Lichtabsorption im Spektralphotometer ermittelten. Die l-Ascorbinsäure hat in saurer Lösung ($p_H = 2$—3) ein spezifisches Absorptionsmaximum bei 245 mμ; in neutralen Lösungen liegt es bei 265 mμ. Dieses Verfahren war auch zur quantitativen Bestimmung von Dehydroascorbinsäure anwendbar, wenn der Messung eine Reduktion zur l-Ascorbinsäure vorausging.

Diese unterschiedlichen Werte waren die Veranlassung für uns, mit dem Verfahren nach R. STROHECKER, W. HEIMANN u. F. MATT[15] die untere Nachweisgrenze für l-Ascorbinsäure zu ermitteln. In Lebensmitteln findet man im allgemeinen Vitamin C-Gehalte vor, die unter 50 mg-% liegen. Da nur geringe Mengen, von Fruchtsäften beispielsweise, aufgetragen werden können, liegt die Verwendbarkeit der Methode für die Praxis bei ihrer unteren Erfassungsgrenze.

Eigene Untersuchungen

Methodik

Bei den folgenden Versuchen wurde zum Teil als mobile Phase Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5 verwendet. Zum Sichtbarmachen der gewanderten l-Ascorbinsäureflecke diente eine wäßrige Lösung von 0,001 n 2,6-Dichlorphenolindophenol. Mit diesem Reagens entstand an der Stelle, an der sich l-Ascorbinsäure befand, ein heller Fleck auf schwach rosa gefärbtem Grund, der allmählich verblaßte, so daß seine Lage markiert werden mußte. Um eine oxydative Veränderung der l-Ascorbinsäure während der Laufzeit möglichst auszuschalten, wurde das Butanol-Eisessig-Wassergemisch in einigen Versuchen durch ein Gemisch, das Butanol-Wasser (4 : 6) + 2% Oxalsäure + Spur KCN enthielt, ersetzt. Als Entwicklungsgemisch diente Molybdänreagens, das aus Ammoniummolybdatlösung

(15% Ammoniummolybdat in 1%igem Ammoniak gelöst), Salzsäure-Natriumcitratpuffer (p_H 3,8) und konz. Schwefelsäure im Verhältnis 3 ml : 2 ml : 3 Tropfen gemischt war. Dieses Reagens bietet die Möglichkeit des gleichzeitigen Nachweises von l-Ascorbinsäure und l-Dehydroascorbinsäure, da beide Säuren in gleicher Weise (unter Ausbildung von blauen Flecken) mit ihm reagieren.

Als Lösungsmittel für l-Ascorbinsäure (0,2%) diente doppelt destilliertes Wasser, das auch durch 1%ige Essigsäure, 2%ige Oxalsäure, 2,5%ige Metaphosphorsäure und 4%ige Orthophosphorsäure ersetzt wurde, um den Einfluß der Säuren auf die oxydative Veränderung der l-Ascorbinsäure bei der Papierchromatographie zu studieren.

Nachdem die Lage der l-Ascorbinsäure- und l-Dehydroascorbinsäureflecke durch ein Vergleichschromatogramm festgestellt war, erfolgte das Herauslösen mit 2%iger Trichloressigsäure. Die Titration wurde, wie üblich, mit 0,001 n 2,6-Dichlorphenolindophenollösung vorgenommen, die mit 0,01 n Lösung von Mohrschem Salz eingestellt worden war. Die Versuchsanstellung erfolgte nach der bei der Papierchromatographie üblich gewordenen Technik. Es wurde nach der aufsteigenden Methode gearbeitet und Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043 b M verwendet; das Auftragen der Versuchslösung erfolgte mit der Mikropipette in einer Menge von 10 μl. In einigen Fällen, z. B. bei Fruchtsäften, mußte ein Vielfaches davon angewendet werden.

Ergebnisse

Bestimmung von l-Ascorbinsäure in wäßriger Lösung mit Hilfe der Papierchromatographie.

Nach dem beschriebenen Verfahren (aufsteigend unter Verwendung von Butanol-Eisessig-Wasser als Verteilungsmittel) wurden 10 μl (= 20 μg l-Ascorbinsäure) einer wäßrigen, 0,2%igen l-Ascorbinsäurelösung aufgetragen. Als Vergleich diente eine Vitamin C-Lösung, die in üblicher Weise direkt mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach J. Tillmans titriert wurde (Tab. 1).

Tabelle 1. *Bestimmung der l-Ascorbinsäure, ein Vergleich zwischen dem* Tillmans-*und dem papierchromatographischen Verfahren*

Probe	l-Ascorbinsäure (in μg)	
	nach Tillmans	papierchromatographisch
1	23,1	20,3
2	19,0	19,0
3	23,1	20,3

Mit Hilfe der papierchromatographischen Methode wurde die vorgelegte Menge ausreichend genau wiedergefunden. Sie scheint der klassischen Methode nach Tillmans gegenüber den Vorzug größerer Genauigkeit und Spezifität zu besitzen.

Nach diesen Vorversuchen wurde der Einfluß von Essigsäure, der schon einmal von F. Alm[1] überprüft worden war, auf die Stabilität von wäßrigen l-Ascorbinsäurelösungen untersucht. Die Proben — es standen 0,16%ige l-Ascorbinsäurelösungen in 1%iger Essigsäure, sowie in Weinessig (mit

1% Essigsäure) zur Verfügung — wurden 21 Tage lang bei Tageslicht sowie im Dunkeln aufbewahrt. Die Ergebnisse, die in Tab. 2 zusammengefaßt sind, zeigen, daß Essigsäure, auch in Form des Weinessigs, nicht stabilisierend wirkt. Nach 21 Tagen war der l-Ascorbinsäuregehalt der vorgelegten Lösung (16 μg/10 μl) um etwa 60% abgefallen.

Tabelle 2. *Einfluß der Essigsäure (1%) und von Weinessig (1%) auf die Stabilität einer 0,16%igen l-Ascorbinsäurelösung*

Versuchsdauer (in Std u. Tagen)	l-Ascorbinsäurelösung (μg/10 μl)					
	wäßrige Lösung		Weinessig (1%)		Essigsäure (1%)	
	Aufbewahrung		Aufbewahrung		Aufbewahrung	
	hell	dunkel	hell	dunkel	hell	dunkel
0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
2 Std	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
1 Tage	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
2 „	12,9	13,4	12,9	12,9	12,9	12,9
3 „	11,5	11,5	11,7	11,5	11,5	11,5
4 „	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
7 „	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
8 „	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2
9 „	10,1	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
10 „	9,8	9,3	9,8	9,3	9,3	9,3
11 „	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
12 „	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
13 „	8,0	8,0	8,4	8,3	8,3	8,3
14 „	8,0	7,7	7,4	7,7	8,0	8,0
21 „	6,4	6,4	6,0	6,8	6,4	6,4

Verteilungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5). Je Fleck wurden 10 μl (= 16 μg l-Ascorbinsäure) aufgetragen.

Oxalsäure und Metaphosphorsäure sind als gute Stabilisatoren schon seit längerer Zeit bekannt und werden als solche bei Vitanim C-Bestimmungen angewendet.

Orthophosphorsäure kommt an Wirkung den beiden angeführten Säuren nicht gleich; sie wird trotzdem in vereinzelten Fällen zur Stabilisierung von Vitamin C herangezogen. Der Einfluß dieser Säuren bei der papierchromatographischen l-Ascorbinsäurebestimmung wurde verfolgt und die Menge an Vitamin C bestimmt, die gerade auf diese Weise noch nachweisbar ist. In Tab. 3 sind die Ergebnisse gegenübergestellt.

Aus den Versuchen läßt sich als Ergebnis eine gleich gute Wirksamkeit der Oxalsäure und Metaphophorsäure ablesen. Wie erwartet, ist die Orthophosphorsäure nicht gleichwertig. Es wurden Mengen von 0,5 bis 15 μg je Startfleck aufgetragen. Schon bei der Vorlage von 2 μg wurden bei Verwendung von Oxalsäure und Metaphosphorsäure nach dem Besprühen mit Tillmans-Reagens scharf umrissene Flecke sichtbar, d.h. bei

Tabelle 3. *Ermittlung der untersten Erfassungsgrenze bei Anwendung verschiedener Säuren als Bestandteil der mobilen Phase*

l-Ascorbinsäure		deutlich sichtbare Flecke bei Verwendung von:			
g in Hundertteilen enthalten	in 10 µl	H_2O	$C_2H_4O_2$ (2%)	HPO_3 (2,5%)	H_3PO_4 (4%)
0,005	0,5	——	——	——	——
0,010	1,0	——	—+	——	——
0,015	1,5	——		—+	——
0,020	2,0	——	+	+	—+
0,025	2,5	—+		+	—+
0,030	3,0		+	+	—+
0,035	3,5			+	—+
0,040	4,0		+	+	+
0,045	4,5			+	+
0,050	5,0	—+	+	+	+
0,055	5,5			+	+
0,060	6,0		+	+	+
0,065	6,5			+	+
0,070	7,0			+	+
0,075	7,5	+		+	+
0,100	10,0	+	+		
0,125	12,5	+			
0,150	15,0	+			

Verteilungsmittel: Butanol-Eisessig-Wasser.
Zeichenerklärung: —— Flecke nicht feststellbar
—+ unscharfe Begrenzung oder geringe Intensität
+ deutlich sichtbare Flecke.

Anwendung von 10 µl einer 0,02%igen l-Ascorbinsäurelösung ist Vitamin C nachweisbar.

Die bisher angeführten Ergebnisse wurden mit wäßrigen l-Ascorbinsäurelösungen erzielt. Für die Praxis blieb die Frage zu klären, ob die gleichen Ergebnisse auch mit Fruchtsäften erhalten werden konnten. Zur Untersuchung wurden Citronensaft, Orangensaft, derdurch Verdünnung (1+7) aus Dicksaft hergestellt war, sowie schwarzer Johannisbeersaft herangezogen. Der l-Ascorbinsäuregehalt in den Citrusfruchtsäften wurde nach der von J. Tillmans vorgeschlagenen Methode bestimmt. Im Johannisbeersaft wurde der Vitamin-C-Gesamtgehalt nach A. Emmerie u. M. van Eekelen ermittelt. Bei den papierchromatographischen Bestimmungen diente, wie auch in allen vorangegangenen Untersuchungen, Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) als mobile Phase. Auf jeden Startpunkt wurden 10 µl des betreffenden Saftes aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In den Citronensäften konnte mit guter Genauigkeit der l-Ascorbinsäuregehalt festgestellt werden. Dagegen verliefen die Versuche in den

Tabelle 4. *Bestimmung der l-Ascorbinsäure in Fruchtsäften*

Proben	l-Ascorbinsäure µg/10 µl	
	übliche Methoden	Papierchromatographie
frischer Citronensaft	8,5	8,5
frischer Citronensaft	7,1	7,0
verdünntes Citronenkonzentrat (1+7)	3,9	nicht nachweisbar
verdünntes Orangenkonzentrat (1+7)	3,9	—
Orangenkonzentrat	32,5	—
Orangenkonzentrat	14,2	—
Johannisbeersaft	3,0	—
Johannisbeersaft	1,9	—
Johannisbeersaft	2,7	—
Johannisbeersaft	3,2	—
Johannisbeersaft	1,8	—
Johannisbeersaft	2,9	—
Johannisbeersaft	3,2	—
Johannisbeersaft	0,9	—
Johannisbeersaft	5,0	—
Johannisbeersaft	1,7	—
Johannisbeersaft	3,4	—

aus Dicksäften hergestellten Erzeugnissen und in den Johannisbeersäften unbefriedigend. Mengen an l-Ascorbinsäure, die in wäßrigen Lösungen ohne Schwierigkeit erkannt werden konnten, zeigten sich nicht bei der Entwicklung mit 2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung. Es wird vermutet, daß die Farbstoffe der schwarzen Johannisbeersäfte den Nachweis stören. In einem besonderen Versuch wurde daher überprüft, ob durch Erhöhung der Ausgangsmenge an Johannisbeersaft ein günstigeres Ergebnis erzielt werden könnte. Mit Hilfe einer Mikropipette wurden 20 µl Saft auf das Papier aufgebracht, dieses getrocknet, die gleiche Menge wieder aufgetragen und wieder getrocknet, bis die gewünschte Konzentration am Startpunkt erreicht war. Es wurden auf diese Weise Ausgangsmengen von 10—100 µl schwarzen Johannisbeersaftes erreicht. Als Verteilungsmittel diente bei diesen Versuchen Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) und die 2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung zur Sichtbarmachung der l-Ascorbinsäureflecke. Auch mit Hilfe dieser Technik konnte kein anderes Ergebnis erzielt werden. l-Ascorbinsäure war auch auf diese Weise in schwarzem Johannisbeersaft nicht nachweisbar.

Nach den Untersuchungen von R. Strohecker, W. Heimann u. F. Matt[15] haben sich auch, wie bereits schon erwähnt, Butanol-Wasser (4 : 6) + 2% Oxalsäure + Spuren KCN als mobile Phase bewährt. Mit diesem Laufmittel wurde der Versuch, bei dem 10—100 µl Ausgangsmenge angewendet wurden, wiederholt. Das Ergebnis blieb jedoch dasselbe. l-Ascorbinsäureflecke waren auch mit Molybdänreagens nicht

nachweisbar. Es gelang nicht, mit dieser Versuchsanordnung in schwarzem Johannisbeersaft, in dem ein Gehalt von 49,8 mg in 100 ml nach der Methode von A. Emmerie u. M. van Eekelen festgestellt wurde, mit Hilfe der Papierchromatographie Mengen von 10—100 μg je Startpunkt nachzuweisen. Der Anwendung der Methode in der Praxis sind damit Grenzen gesetzt, was im Hinblick auf ihre Spezifität zu bedauern ist. Vielleicht sind die Ergebnisse darauf zurückzuführen, daß bei den Versuchen schon behandelte Säfte bzw. Dicksäfte als Ausgangsmaterial dienten, während R. Strohecker, W. Heimann u. F. Matt[15] keine Angaben darüber machten, ob sie unbehandelte Proben untersuchten. Für frische Citronensäfte ist auch nach unseren Ergebnissen die Methode gut brauchbar und gibt mit der klassischen übereinstimmende Werte.

Zusammenfassung

Überblickt man die Ergebnisse noch einmal, so läßt sich feststellen, daß die papierchromatographische Bestimmung von l-Ascorbinsäure, wenn diese in wäßriger Lösung vorliegt, sehr gute Werte liefert. Sie wird jedoch unsicher, wenn die Bestimmung in biologischem Material erfolgen muß. Sie scheint besonders dann nicht geeignet zu sein, wenn behandelte, gefärbte Säfte zu untersuchen sind. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß die l-Ascorbinsäure mit einem anderen Saftbestandteil, eine Verbindung eingeht und sich so der Erfassung entzieht.

Literatur

[1] Alm, F.: Int.Rev. Vitamin Res. **24**, 81 (1952). — [2] Bode, F., and J. Hübner: Nature (London) **170**, 501 (1952). — [3] Chen, Y.-T., F. A. Isherwood and L. W. Mapson: Biochemic. J. **55**, 821 (1953); vgl. diese Z. **145**, 409 (1955). — [4] Esselen jr., W. B., Z. J. Powers and R. Woodward: Ind. Enzym. Chem. **37**, 259 (1945). — [5] v. Euler, H., u. H. Hasselquist: Ark. Kemi **4**, 169 (1952). — [6] Horrocks, R.: Nature (London) **164**, 444 (1949). — [7] Johannesen, B.: Pharmac. Acta Helvetiae **30**, 22 (1955); vgl. diese Z. **150**, 130 (1956). — [8] Mannig, G.: Lancet **1949**, 1042. — [9] Mapson, L. W., and S. M. Partridge: Nature (London) **164**, 478 (1949). — [10] Pádr, Z., M. Šmíd u. V. Šícho: Naturwissenschaften **42**, 210 (1955); vgl. diese Z. **150**, 444 (1956). — [11] Partridge, S. M.: Biochemic. J. **42**, 238 (1948). — [12] Procházka, Ž., u. S. Kořistek: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 65 (1951); vgl. diese Z. **138**, 383 (1953). — [13] Schmall, M., C. W. Pifer and E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **25**, 1486 (1953); vgl. diese Z. **146**, 293 (1955). — [14] Schmidt, H., u. Hj. Staudinger: Biochem. Z. **326**, 343 (1955). — [15] Strohecker, R., W. Heimann u. F. Matt: diese Z. **145**, 401 (1955). — [16] Tegethoff, B.: Z. Naturforsch. **8b**, 374 (1953); vgl. diese Z. **143**, 382 (1954). — [17] Ulmann, M.: Pharmazie **9**, 523 (1954); vgl. diese Z. **147**, 298 (1955). — [18] Weygand, F.: Kemi **3**, 11 (1950). — [19] Weygand, F., u. H. Hofmann: Chem. Ber. **83**, 405 (1950). — [20] Weygand, F., u. E. Scendes: Chem. Ber. **85**, 45 (1952); vgl. diese Z. **136**, 380 (1952).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Die Bestimmung von Chrom(III)-salzen mit Komplexon III (EDTA)*

Von
G. Doppler und R. Patzak

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. März 1956)

Für viele Metallkationen, die mit Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) Komplexe bilden, liegt eine große Anzahl von Untersuchungen über die analytische Anwendung dieser Komplexe vor[8]. Chrom(III)-salze sind mit EDTA bisher nur mit Hilfe der Neutralisationstitration nach G. Schwarzenbach bestimmt worden[9]. Diese Methode erfordert bei Verwendung des Dinatriumsalzes der EDTA eine auf p_H 5,0 eingestellte Probelösung und die Abwesenheit von Puffersystemen, die in diesem Bereich merkliche Kapazität zeigen. Diese Forderungen sind bei Analysenlösungen nicht immer leicht zu erfüllen und bedingen auch für reine Chromsalzlösungen eine etwas umständliche Bestimmungsweise. Sind außer Chrom noch andere Metallkationen in der Lösung vorhanden, so ist dann nur eine Summenbestimmung möglich.

Nach den Untersuchungen von G. Schwarzenbach und W. Biedermann[9] sowie G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg[10] bildet Chrom(III)-Ion mit EDTA je nach dem p_H-Wert der Lösung drei verschiedene Komplexe. In Abb. 1 sind die Beständigkeitsbereiche dieser Chromkomplexe für erreichte Gleichgewichtszustände wiedergegeben.

Man erkennt aus der Abbildung, daß die Chrom(III)-salze in einem sehr weiten p_H-Bereich mit Komplexon III reagieren können, daß die Komplexe also offenbar sehr stabil sind. Dies legte den Versuch nahe, ein komplexometrisches Titrationsverfahren für Chrom auszuarbeiten, das praktisch besser brauchbar sein sollte als das Verfahren der Neutralisationstitration.

Ein direktes Titrationsverfahren mit Komplexon III-lösung schien allerdings von vornherein wenig aussichtsreich. Infolge der von G. Schwarzenbach und W. Biedermann[9] festgestellten Reaktionsträgheit bei der Umsetzung von Chrom(III)-salzen mit Komplexon müßte man in der Nähe des Siedepunktes der wäßrigen Untersuchungslösung titrieren. Von den bisher bekannten Metallindicatoren scheint sich keiner für eine

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

derartige Titration zu eignen. Zur indirekten komplexometrischen Bestimmung von Chrom(III)-salzen mit EDTA kommen die Substitutions- und die Rücktitration in Betracht. Die Verwendung einer Substitutionstitration mit Magnesiumkomplexonat hat G. Schwarzenbach bereits vorgeschlagen[8]. Von praktischen Gesichtspunkten aus betrachtet ergibt sich jedoch für die Rücktitration eine raschere und einfachere Arbeitsweise als für die Substitutionstitration. Von diesen Überlegungen ausgehend entschlossen wir uns, die Rücktitrationsmethode unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Maßlösung zu benützen. Da uns die

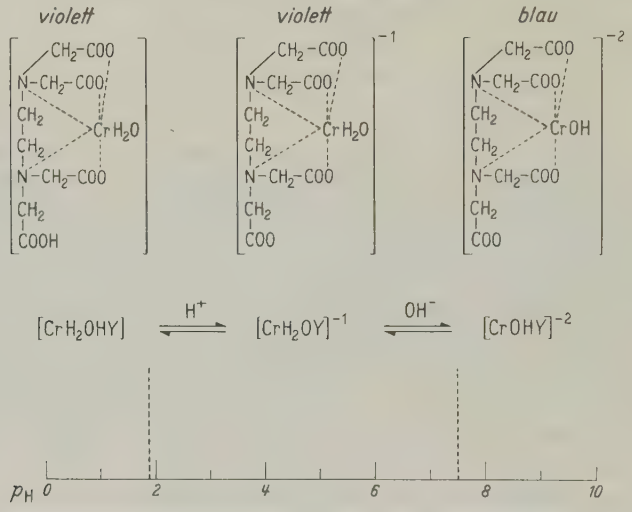


Abb. 1. Beständigkeitsbereiche der Chrom(III)-EDTA-Komplexe

Endpunktsindication durch metallspezifische oder Redoxindicatoren[2, 3, 8, 11] wegen der starken Eigenfarbe des Chromkomplexes als wenig geeignet erschien, griffen wir auf die potentiometrische Endpunktsanzeige[7] zurück. Die Verwendung von Eisen(III)-chloridlösung als Titrator bei der Rücktitration gestattet die Auswahl solcher p_H-Bereiche, in denen einerseits viele Kationen mit Komplexon III nicht mehr reagieren, die Gleichgewichtseinstellung zwischen EDTA und Eisen(III)-Ionen jedoch rasch genug erfolgt, um ohne Schwierigkeiten mit der potentiometrischen Indication zu arbeiten.

1. Abhängigkeit der Komplexbildung von p_H-Wert und Temperatur

G. Schwarzenbach und W. Biedermann[9], die das Dinatriumsalz der EDTA verwendeten, schrieben eine Erhitzungsdauer von 10 min bei Siedetemperatur der wäßrigen Lösung vor, um einen vollständigen Umsatz mit dem Chrom(III)-salz zu erzielen. Da sich aus dieser Angabe, die sich zudem auf keinen bestimmten p_H-Wert bezieht, keine Schlüsse

ziehen lassen, unter welchen Bedingungen bei verschiedenen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen eine quantitative Komplexbildung eintritt, untersuchten wir die Geschwindigkeit der Komplexbildung für verschiedene Temperaturen und Erhitzungszeiten im p_H-Gebiet von 1,0—5,0. Die Kenntnis dieser Daten ist nicht nur für die Festlegung der Arbeitsvorschrift, sondern auch für Ausarbeitung von Trennungsmöglichkeiten gegenüber anderen ebenfalls mit EDTA reagierenden Kationen von Wichtigkeit. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den Tab. 1 a bis 1 c wiedergegeben. Zur Gewinnung dieser Werte wurden jeweils 10 ml 0,01 m Chrom(III)-salzlösung mit 20 ml Komplexon III-lösung und 10 ml geeignetem Puffer, dessen p_H-Wert bei Zimmertemperatur eingestellt worden war, während der oben angegebenen Zeiten auf den entsprechenden Temperaturen gehalten und nach Abkühlen auf 40° C mit schwach salzsaurer 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung zurücktitriert.

Wie aus der Zusammenstellung der Tab. 1 a—1 c hervorgeht, führt im p_H-Bereich zwischen 3,0—5,0 auch sehr kurzes Erhitzen zur Siedetemperatur eine vollständige Umsetzung des Metallsalzes mit dem Komplexon herbei. Bei p_H 2,0 ist eine wesentlich längere Erhitzungsdauer notwendig, wogegen bei p_H 1,0 auch sehr langes Erhitzen keine nennenswerte Komplexbildung bewirkt.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Komplexbildungsgeschwindigkeit des Chrom(III)-Ions mit EDTA von Temperatur, p_H-Wert und Erhitzungsdauer*

p_H-Wert	Erhitzungsdauer		
	5 min	10 min	20 min
a) Temperatur = 70° C — 80° C; gebildetes CrY^- in Prozenten			
1,0	—	—	—
2,0	50	65	85
3,0	90	100	100
4,0	100	100	100
5,0	100	100	100
b) Temperatur = 80° C — 90° C.			
1,0	—	3	10
2,0	70	95	100
3,0	100	100	100
4,0	100	100	100
5,0	100	100	100
c) Temperatur = 90° C — 100° C			
1,0	—	8	25
2,0	98	100	100
3,0	100	100	100
4,0	100	100	100
5,0	100	100	100

Der unter den oben genannten Bedingungen gebildete Komplex zeigt bei Zimmertemperatur auch in stark salzsaurer Lösung noch nach mehreren Stunden keinerlei Zerfallserscheinungen. Hydratisomere violette und grüne Chrom(III)-salzlösungen zeigten fast vollkommen gleiches Verhalten.

2. Die Temperatur der Rücktitration

R. Přibil, Z. Koudela und B. Matyska[7] führten die Rücktitration von Komplexon III mit der Eisen(III)-chloridlösung bei Zimmertemperatur durch. Die dadurch bedingte langsame Potentialeinstellung gestattet besonders bei niedrigen p_H-Werten keine rasche Durchführung der Titration. Da bei höheren Temperaturen die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung von EDTA-Komplexen stark erhöht wird, war es naheliegend, diesen Umstand für eine Erhöhung der Titrationsgeschwindigkeit auszunützen. Diese Temperaturerhöhung bedingt jedoch andererseits auch ein leichteres Austauschen von schon gebildetem Komplex mit Eisen(III)-Ionen entsprechend der Gleichung

$$[MeY]^{\nu-4} + Fe^{3+} \rightleftharpoons [FeY]^{-} + Me^{\nu+}.$$

Für die beabsichtigte Rücktitration bei erhöhter Temperatur war es daher notwendig, diese Temperatur so zu wählen, daß bei einer raschen Potentialeinstellung die oben beschriebene Verdrängungsreaktion nicht merklich in Erscheinung trat. Die an Mischungen von Chrom(III)-komplexonat und Komplexon III durchgeführten Rücktitrationen ergaben, daß bis zu 70° C eine Verdrängung der Chrom(III)-Ionen aus dem Komplex durch Eisen(III)-Ionen im p_H-Gebiet von 1,5—4,5 nicht in merklichem Maße vor sich geht.

3. Einfluß von Fremd-Ionen

Da in dem für die Bildung des Chromkomplexes günstigsten p_H-Bereich (3,0—6,0) eine große Anzahl von Schwermetallkationen (z. B. Pb, Bi, Cd, Ni, Co, Zn, Al, Fe, Th . . .) stabile Komplexonkomplexe liefern, wird die Chrombestimmung durch deren Anwesenheit gestört. Die Titration kann jedoch neben einwertigen und Erdalkali-Ionen ungestört ausgeführt werden. Durch die Wahl des p_H-Wertes und der Temperatur von Komplexbildung bzw. Rücktitration gelingt die Chrombestimmung auch bei Anwesenheit verschiedener Schwermetallkationen. Einzelheiten über die Durchführung solcher Titrationen werden in Kürze an anderer Stelle mitgeteilt werden.

4. Experimentelles

Zur Herstellung der grünen Chrom(III)-sulfatlösung lösten wir 14,710 g $K_2Cr_2O_7$ p. a. Merck in 250 ml dest. Wasser und in 13,9 ml konz. Schwefelsäure. Nach Reduktion mit 40 –50 ml Perhydrol in der Hitze wurde das überschüssige Peroxyd durch

30 min währendes Sieden weggekocht, sodann im Meßkolben mit dest. Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.

Die Bereitung der violetten Chrom(III)-Salzlösung erfolgte ebenfalls aus $K_2Cr_2O_7$, doch wurde zur Reduktion der schwach salzsauren Lösung Äthylalkohol verwendet.

Zur Einstellung der benötigten p_H-Werte wurden die folgenden Pufferstammlösungen verwendet:

1 n Monochloressigsäure; 1 n Ameisensäure; 1 n Essigsäure; 1 n Natriumacetatlösung; 1 n Natronlauge (CO_2-frei); 1 n Salzsäure p. a.

Der Untersuchungslösung wurden diese Stammlösungen in entsprechender Menge zugesetzt und mit Hilfe der Natronlauge bzw. Salzsäure der gewünschte p_H-Wert eingestellt.

Eine 0,01 m EDTA-Lösung wurde durch Auflösen von 3,721 g Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetat (Titriplex III, Merck, Darmstadt) in redestilliertem Wasser zu 1 Liter hergestellt. Das Salz wurde vor dem Einwägen bei 80° C getrocknet. Es entspricht dann genau der Formel $Na_2H_2Y \cdot 2\,H_2O$.

Für die Bereitung der 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung wurden 7,985 g Fe_2O_3 p. a. in 40 ml konz. Salzsäure p. a. unter Kochen gelöst und mit redestilliertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Eine 0,01 m Eisen(III)-chloridlösung wurde durch Verdünnung der 0,1 m Lösung unter Zusatz von konz. Salzsäure p. a. bereitet.

Die p_H- und die Potentialmessungen bei den Titrationen wurden mit einem direktzeigenden Röhrenvoltmeter der Fa. Seibold-Wien durchgeführt. Als Elektroden wurden für die p_H-Messungen Glaselektrode — gesätt. Kalomelelektrode und für die Komplexonrücktitration blanke Platinelektrode — gesätt. Kalomelelektrode verwendet. Für die Rührung und Temperatureinstellung diente ein von der gleichen Firma hergestellter, heizbarer Magnetrührer, der von uns mit einer Temperaturregeleinrichtung ausgestattet wurde.

Tabelle 2. *Chrombestimmung durch potentiometrische Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Eisen(III)-chloridlösung*

p_H-Wert	Temp. °C	mg Chrom gegeben	0,01 m Na_2H_2Y in ml	0,1 m $FeCl_3$ in ml	mg Chrom gefunden	Differenz in mg	Differenz in %	Vol. ml
2,0	40	6,968	30,03	1,661	6,980	+ 0,012	+ 0,17	60
3,0	40	6,968	30,03	1,665	6,959	— 0,009	— 0,13	60
3,0	50	6,968	30,03	1,668	6,943	— 0,025	— 0,36	60
3,0	60	6,968	30,03	1,661	6,980	+ 0,012	+ 0,17	60
4,0	40	6,968	30,03	1,663	6,969	+ 0,001	+ 0,01	60
5,0	40	6,968	30,03	1,666	6,954	— 0,014	— 0,20	60
1,5	70	3,484	30,03	2,332	3,490	+ 0,006	+ 0,17	60
2,0	40	3,484	30,03	2,335	3,474	— 0,010	— 0,29	60
3,0	60	3,484	30,03	2,328	3,511	+ 0,027	+ 0,77	60
5,0	40	3,484	30,03	2,335	3,474	— 0,010	— 0,29	60
3,0	45	0,697	3,003	1,662*	0,698	+ 0,001	+ 0,14	30
4,0	45	0,697	3,003	1,654*	0,702	+ 0,005	+ 0,71	30
5,0	45	0,697	3,003	1,652*	0,703	+ 0,006	+ 0,86	30
3,0	40	0,348	3,003	2,335*	0,347	— 0,001	— 0,29	40
3,0	60	0,348	3,003	2,338*	0,346	— 0,002	— 0,57	40
4,0	50	0,348	3,003	2,325*	0,353	+ 0,005	+ 1,43	40
5,0	40	0,348	3,003	2,343*	0,343	— 0,005	— 1,43	40

* Diese Werte beziehen sich auf 0,01 m $FeCl_3$-Lösung.

Die bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchte Menge des Titrators wurde aus den zugesetzten Millilitern Reagens und den gemessenen Potentialwerten mit Hilfe des ersten und zweiten Differenzenquotienten $\Delta E/\Delta c$ bzw. $\Delta^2 E/\Delta c^2$, wie von I. M. Kolthoff[6] angegeben, berechnet.

5. *Arbeitsvorschrift*

Die schwach saure Probelösung (ein größerer Säuregehalt ist zu neutralisieren) wird mit 10 ml Essigsäure-Natriumacetatpuffer (1 : 1) vom p_H-Wert 4,7 und mit einem Überschuß an 0,01 m Komplexon III-lösung versetzt. Der Chromgehalt der Titrationslösung soll 10 bis 200 μg/ml, das Titrationsvolumen 30—100 ml betragen. Die so vorbereitete Probelösung wird nun 5 min bei Siedetemperatur gehalten und nach dem Abkühlen für die Durchführung der Rücktitration auf 40—45° C gebracht. Der Überschuß an Komplexon wird mit 0,1 bzw. 0,01 m Eisen(III)-chlorid-lösung zurücktitriert. Bei den stark verdünnten Lösungen (10—20 μg/ml) ist auch bei erhöhter Temperatur die Potentialeinstellung etwas langsam.

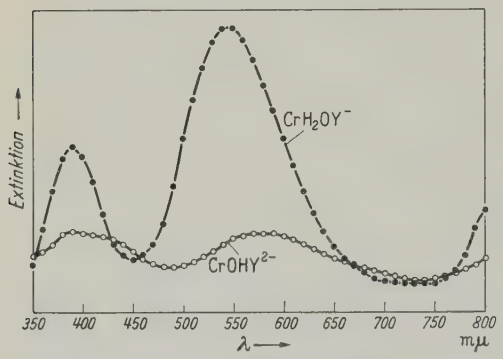


Abb. 2. Spektren des violetten CrH_2OY^-- und des blauen $CrOHY^{2-}$-Komplexes bei gleicher Konzentration (100 μg Cr/ml)

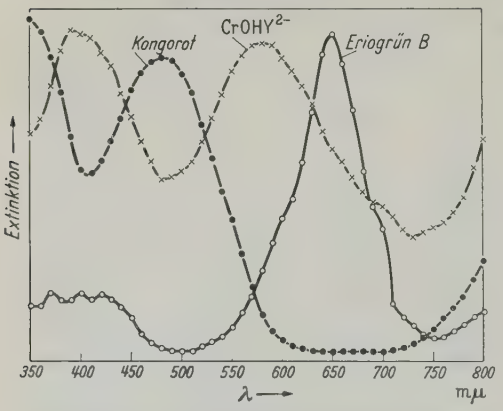


Abb. 3. Spektren von Kongorot und Eriogrün B (gegenüber Abb. 2 überhöht gezeichnet), p_H 10

6. *Beleganalysen*

Tab. 2 (S. 49) enthält die Ergebnisse einer größeren Anzahl Analysen, die mit verschiedenen Chrommengen bei stark unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt wurden.

7. *Visuelle Rücktitration*

Da die potentiometrische Titration bei Fehlen eines automatischen Titrators für eine größere Anzahl Analysen des gleichen Materials etwas zeitraubend ist und außerdem nicht in jedem Laboratorium hierzu geeignete Geräte vorhanden sind, versuchten wir, einen Weg für visuelle Rücktitrationen zu finden. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich, ist die Farbintensität des blauen Chromoxokomplexes $CrYOH^{-2}$ wesentlich schwächer, als die des normalen violetten Chromkomplexes $CrYH_2O^-$ bei gleicher Komplexkonzentration. Daher wird man versuchen, die Rücktitration

im alkalischen Bereich vorzunehmen. Verwendet man aber als Indicator Eriochromschwarz T und für die Rücktitration eine Zinknitratlösung, so erlaubt auch die schwächere Färbung im alkalischen Medium noch keine gute Wahrnehmung des Endpunktes. Infolge der Eigenfarbe der Lösung tritt im Endpunkt der Titration ein Farbwechsel von blau nach violett auf, der erst bei einem merklichen Überschuß an Maßlösung sicher wahrgenommen wird. Abhilfe kann hier nur durch Kompensation der Eigenfarbe mittels geeigneter Farbstoffe geschaffen werden. Von verschiedenen untersuchten Farbstoffen erschienen uns die Farbstoffe Kongorot und Eriogrün B, deren Spektren in Abb. 3 wiedergegeben sind, am geeignetsten.

Zur Erprobung der praktischen Anwendbarkeit führten wir einige Analysen durch, wobei folgende Arbeitstechnik eingehalten wurde: Die Chrom(III)-salzlösung wurde mit einem Komplexonüberschuß versetzt und nach Zugabe von wenig Acetatpuffer ungefähr auf $p_H = 5{,}0$ gebracht. Nach 5minutigem Erhitzen auf Siedetemperatur und nachfolgendem Abkühlen auf Zimmertemperatur erhielten wir durch Zugabe von 5 ml Ammoniak/Ammoniumchloridpuffer (p_H 10,0) den blauen Chrom(III)-EDTA-oxokomplex. Nun fügten wir 0,1 ml 0,1%ige Eriogrün-B-Lösung[1] und hierauf tropfenweise 0,1%ige Kongorotlösung[5] zu, bis die Probelösung einen fast reinen Grauton annahm. Hierauf wurde in üblicher Weise Eriochromschwarz-T[8] zugegeben und mit 0,01 m Zinknitratlösung bis zum Farbumschlag nach Rot titriert. Einen fast fehlerfreien Verbrauchswert erhält man erst, wenn man wie H. Flaschka[4] angibt, nach dem Farbumschlag mit Komplexon wieder auf Blau zurücktitriert. Solcherart wurden die in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnisse gewonnen.

Tabelle 3. *Chrombestimmung durch Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Zinknitratlösung; die Farbe des Chromkomplexonates wurde durch Zugabe von Eriogrün B und Kongorot kompensiert*

mg Chrom gegeben	0,01 m Na_2H_2Y in ml	0,01 m $Zn(NO_3)_2$ in ml	mg Chrom gefunden	Differenz		Vol. ml
				in mg	in %	
5,226	29,96	19,92	5,222	— 0,004	— 0,07	100
5,226	29,96	19,95	5,206	— 0,020	— 0,38	100
5,226	29,96	19,95	5,206	— 0,020	— 0,38	100

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß das Chrom(III)-Ion durch eine einfache komplexometrische Titration erfaßt werden kann. Nach gründlicher Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit und Stabilität der Chrom(III)-EDTA-Komplexe, werden zwei Wege angegeben, die den störenden Einfluß der tiefen Eigenfarbe dieser Komplexe beseitigen. Eine Methode verwendet die Rücktitration des Komplexonüberschusses mit Eisen(III)-chloridlösung mittels potentiometrischer Indication, eine zweite Methode die visuelle Endpunktsbestimmung nach Kompensation der Eigenfarbe des Chrom(III)-oxo-EDTA-Komplexes mit Kongorot und

Eriogrün B. Die Rücktitration erfolgt in diesem Fall bei p_H 10,0 mit Zinknitratlösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator. Störungen durch Fremd-Ionen werden besprochen.

Anmerkung bei der Korrektur. Nach Abschluß unserer Arbeit wurde uns eine Publikation von P. Wehber[12] bekannt, die ebenfalls eine visuelle komplexometrische Chrombestimmung zum Inhalt hat.

Literatur

[1] Brennecke, E., K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang u. H. Stamm: Neuere maßanalytische Methoden, Stuttgart: F. Enke 1951, S. 254. — [2] Erdey, L., u. A. Bodor: Diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [3] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — [4] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 657; vgl. diese Z. **148**, 212 (1955/56). — [5] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse II. Berlin: J. Springer 1931, S. 60. — [6] Kolthoff, I. M., u. N. H. Furman: Potentiometric Titrations. John Wiley & Sons, N. Y. 1931, S. 94. — [7] Přibil, R., Z. Koudela u. B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); vgl. diese Z. **135**, 360 (1952). — [8] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Stuttgart: F. Enke 1955. — [9] Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 459 (1948). — [10] Schwarzenbach, G., R. Gut u. G. Anderegg: Helv. chim. Acta **37**, 937 (1954). — [11] Wehber, P.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 812; vgl. diese Z. **150**, 373 (1956). — [12] Wehber, P.: diese Z. **150**, 186 (1956).

Dr. G. Doppler, Lehrkanzel für analyt. Chemie im II. Chemischen Institut der Univ., Wien IX, Währingerstr. 38

Lab. Prod. Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien

Tüpfelreaktionen zur Prüfung von Filterpapieren*

Von

Fritz Feigl

(Eingegangen am 4. Juli 1956)

In der Tüpfelanalyse und in der Papierchromatographie ist die Adsorptionsfähigkeit, Porosität, Quellbarkeit und Aschengehalt des Filterpapiers von solcher Bedeutung, daß häufig bestimmte Papiersorten empfohlen werden. So variierten bei manchen Tüpfelreaktionen die erreichbaren Erfassungsgrenzen je nach der Papierart um Zehnerpotenzen und es gibt chemische Umsetzungen, die lediglich in Form von Tüpfelreaktionen auf Filterpapier analysiert verwertbar sind[2]. Aus den genannten Gründen sind schnell durchführbare chemische Prüfverfahren für Filterpapiere wünschenswert. Es war naheliegend, nach solchen zu suchen, die auf der Papiercellulose feinst verteilte mineralische Verunreinigungen ansprechen, um dadurch zu charakteristischen Unterschei-

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

dungen zu gelangen. Im nachfolgenden werden drei diesbezügliche Beispiele angeführt, bei denen spezifische Tüpfelreaktionen auf Papier verwendet werden.

I. Nachweis von Ammoniumsalzen

Gewisse organische stickstoffhaltige Verbindungen spalten bei trockener Erhitzung (Pyrolyse) Ammoniak ab, der in der Gasphase durch geeignete Reagenspapiere leicht nachweisbar ist. Für die Herstellung von mit NESSLER-Lösung (alkalische Lösung von K_2HgJ_4) befeuchteten Papieren erwiesen sich viele Filterpapiere als unbrauchbar, weil sie mit dem Reagens besprüht, eine mehr oder weniger intensive braune oder gelbe Farbe annahmen, demnach unzweifelhaft Amoniumsalze enthielten. Es wurden deshalb qualitative („aschearme") und quantitative („aschefreie") Filterpapiere verschiedener Herkunft auf ihr Verhalten beim Antüpfeln mit NESSLER-Lösung geprüft. Hierbei gaben quantitative Papiere ausnahmslos eine starke positive Ammoniumreaktion, während qualitative Filterpapiere entweder völlig frei von Ammoniumsalzen waren oder nur eine schwache Gelbfärbung zeigten*.

In der analytischen Literatur wurden keine Hinweise gefunden, daß Ammoniumsalze als anorganische Verunreinigungen von Filterpapieren in Betracht zu ziehen sind. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß diesbezügliche Prüfungen mit Papieraschen vorgenommen werden, die keine thermisch aufspaltbaren Ammoniumsalze enthalten.

Es ist wahrscheinlich, daß der Gehalt von Ammoniumsalzen in „aschefreien" Filtern davon herrührt, daß nach Entmineralisierung der Papiercellulose mit verdünnter Salzsäure und Flußsäure nicht nur mit Wasser, sondern auch mit verdünntem Ammoniak gewaschen wird und dadurch Spuren Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumfluorid im Filterpapier hinterbleiben. Nicht ausgeschlossen ist die Fixierung von NH_4-Ionen am wäßrigen Ammoniak durch in der Cellulose enthaltene Carboxylgruppen als Folge einer Austauschadsorption[1].

Wie oben erwähnt, dürfen wegen der Verunreinigung durch Ammoniumsalze bei der Herstellung von mit NESSLER-Reagens imprägniertem Filterpapier keine aschenfreien (quantitativen) Filterpapiere verwendet werden.

II. Nachweis von Eisenspuren

An anderer Stelle ist darauf hingewiesen worden[3], daß die empfindliche Farbreaktion des zweiwertigen Eisens mit α,α′-Dipyridyl (Rotfärbung)[4] in etwas abgeänderter Form auch zum spezifischen Nachweis von dreiwertigen Eisen in löslichen und unlöslichen Verbindungen herangezogen werden kann. Die Abänderung besteht darin, als Reagens an Stelle einer

* Eine Ausnahme wurde gefunden bei japanischem Tojo Filterpapier Nr. 105 (qualitativ), das eine starke NESSLER-Reaktion zeigte.

mineralsauren eine thioglykolsaure Lösung von α,α′-Dipyridyl zu verwenden. Die Thioglykolsäure reduziert gemäß

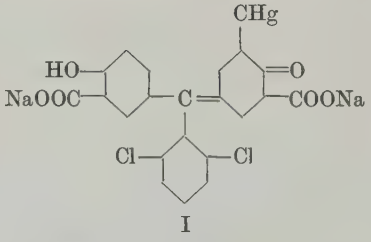
$$2Fe^{+3} + 2HSCH_2COO^- \rightarrow 2Fe^{+2} + \begin{vmatrix} S - CH_2COO^- \\ S - CH_2COO^- \end{vmatrix} + 2H^+$$

Eisen(III) zu Eisen(II)-Ionen, die mit α,α′-Dipyridyl rote $[Fe(\alpha,\alpha'dip)_3]^{+2}$-Ionen bilden. An Stelle von Dipyridyl kann nach Wenger und Duekert[6] auch das analog reagierende α,α′-Phenanthrolin als Eisen(II)-Reagens verwendet werden.

Es wurde gefunden, daß beim Antüpfeln von qualitativem Filterpapier mit einer 3%igen Lösung von α,α′-Dipyridyl (Phenanthrolin) in 40%iger reinster (eisenfreier) Thioglykolsäure innerhalb von 1—2 min ein intensiv roter Fleck entsteht. Quantitative Filterpapiere zeigen keine oder nur eine ganz schwache Eisenreaktion.

III. Nachweis von Spuren Calcium und Magnesium

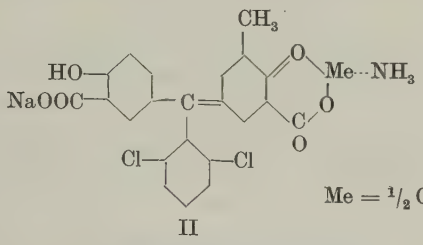
Bei Versuchen, die von Eegriwe[1] entdeckte empfindliche Farbreaktion von Aluminium mit Eriochromcyanin in die Technik der Tüpfelanalyse zu übertragen, wurde festgestellt, daß dieser Farbstoff, sowie andere analoge Oxytriphenylmethanfarbstoffe sich zu aschearmen und aschefreien Filterpapieren durchaus verschieden verhalten. Bringt man einen Tropfen einer 1%igen wäßrigen Farbstofflösung auf Filterpapier und hält den gelben Tüpfelfleck über Ammoniak, so ist bei quantitativem Filterpapier keine Veränderung wahrnehmbar. Hingegen nimmt der Tüpfelfleck auf qualitativem Filterpapier sehr schnell eine intensive violette oder blaue Farbe an. Beim Liegen an der Luft, schneller bei gelinder Erwärmung (Trockenschrank) verschwindet die Farbe, um bei neuerlichem Dämpfen über Ammoniak wiederzukehren. (Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen). Die Farbreaktion gelingt besonders gut mit dem Farbstoff Bleu ciel au chrome (Ciba, Basel) dem die Formel I zukommen dürfte.



I

Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei der Farbreaktion um die Bildung einer blauen Adsorptionsverbindung (Farblack) von Bleu ciel au chrome mit Spuren von Calcium und Magnesium handelt, die in aschearmem Filterpapier enthalten sind. Bemerkenswert ist die Beteiligung von

Ammoniak am Zustandekommen der Farbreaktion, sowie der Zerfall des Lackes bei Verdunsten von Ammoniak. Dies spricht für die Bildung eines labilen Amines für das die Formel II in Erwägung gezogen werden könnte.



Me = $^1/_2$ Ca, $^1/_2$ Mg

II

Für die Annahme eines farbigen Amines gemäß II spricht, daß nach Antüpfeln von qualitativem Filterpapier mit einer Lösung des Farbstoffes in nicht flüchtigem Äthylendiamin sofort eine Blaufärbung entsteht, die beim Liegen an der Luft bestehen bleibt. Das Reagens wird bereitet durch Auflösung von 0,1 g Bleu ciel au chrome in 1 ml Äthylendiamin und Verdünnung mit Wasser auf 100 ml.

Mit den unter I—III beschriebenen Tüpfelreaktionen wurden 52 qualitative und quantitative Filterpapiere amerikanischer, deutscher, japanischer und schwedischer Herkunft geprüft. Mit einer einzigen Ausnahme (vgl. I) konnten qualitative und quantitative Filterpapiere nahezu momentan unterschieden werden. Gegenüber der bisher üblichen Veraschungsprobe besitzen die Tüpfelnachweise den Vorteil einer wohl kaum zu überbietenden Ersparnis an Material und Zeit. Es ist möglich, daß die Tüpfelreaktionen mit α,α′-Dipyridyl und Bleu ciel au chrome auch zur Kontrolle der Entmineralisierung von Cellulose in den Papierfabrikationen von Nutzen sein könnten.

Literatur

[1] Eegriwe, E.: Diese Z. **108**, 268 (1937). — [2] Feigl, F.: Spot Tests, Vol. 1, chapt. 1, New York 1954. — [3] Feigl, F., and A. Caldas: Analyt. Chemistry **28**, (1956) im Druck. — [4] Feigl, F., u. H. Hamburg: Diese Z. **86**, 7 (1931). — [5] Schönfeld, T., u. E. Broda: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 537 (1951). — [6] Wenger, P., u. R. Duckert: Helvet. chim. Acta **27**, 757 (1944); vgl. diese Z. **129**, 170 (1949).

Prof. Dr. F. Feigl, Lab. Prod. Mineral., Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors*

IV. Mitteilung

Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure**

Von

J. Fischer und G. Kraft

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1956)

I. Literaturübersicht

Die Pyrophosphatbestimmung ist bereits Gegenstand zahlreicher in der Literatur veröffentlichter Untersuchungen gewesen, über die im folgenden eine kurze Übersicht gegeben werden soll.

1. Gravimetrische Methoden

Nach Berthelot u. André[3] ist das Mg-Pyrophosphat in essigsaurer Lösung unlöslich, so daß es zur Pyrophosphatbestimmung verwendet werden kann. Von Nachteil ist dabei, daß die Niederschläge oft erst mit großer Verzögerung ausfallen, was nach Ansicht der Autoren auf Übersättigungserscheinungen zurückzuführen ist. Der Analysenfehler wird mit —3% angegeben und soll durch wiederholtes Einengen der Fällungslösung, das die Erfassung der primär nicht ausgefallenen Anteile ermöglicht, verkleinert werden können. Die Methode ist angeblich auch in Gegenwart von Orthophosphat mit gleicher Genauigkeit anwendbar.

Travers u. Chu[15] bauen eine Pyrophosphatbestimmung auf der Unlöslichkeit des bei p_H 4,2 ausfallenden Zn-Pyrophosphats auf. Der Niederschlag wird zur Reinigung einmal umgefällt und dann gewogen. Kiehl u. Coats[11] führen die gleiche Fällung bei p_H 3,3 aus, um dadurch die Mitfällung von Zn-Orthophosphat von vornherein zu vermeiden. Nach beiden Verfahren soll die Bestimmung des Pyrophosphats neben Orthophosphat und Grahamschem Salz möglich sein.

2. Titrimetrische Verfahren

Die direkte alkalimetrische Titration der Pyrophosphorsäure oder saurer Alkalipyrophosphate stößt auf beträchtliche Schwierigkeiten, da die Säure in ihrer vierten Dissoziationsstufe nur noch sehr schwach dissoziiert ist. Als Endpunktsindicator wird Thymolphthalein empfohlen. Die Genauigkeit des Verfahrens, über die in der Literatur keine Angaben gemacht werden, dürfte nach unseren Versuchen mit etwa $\pm 5\%$ anzusetzen sein. Eine Bestimmung neben anderen kondensierten Phosphaten ist auf diesem Wege nicht möglich.

Wesentlich günstiger liegen die Möglichkeiten für eine alkalimetrische Titration, wenn durch Umsetzung mit einem Metallsalz einer starken Säure die schwache

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Teilauszug aus der Dissertation von G. Kraft, Frankfurt, Mai 1953.

Pyrophosphorsäure unter Bildung eines schwerlöslichen Metallpyrophosphats ausgefällt und durch die starke Säure ersetzt wird, die verhältnismäßig leicht titrierbar ist. Auf dieser Grundlage arbeiten Britske u. Dragunow[4], die als Fällungsmittel eine Zinksulfatlösung verwenden. Dieses Verfahren ist schon von den verschiedensten Seiten überprüft und verbessert worden. Die dabei erzielten Erfolge ließen es für eine eingehendere Überprüfung interessant erscheinen.

Von Aoyama[1] wird die Fällung des Pyrophosphat-Ions als Ag-Salz empfohlen. Dabei ist ein Arbeiten in gepufferter Lösung erforderlich, um die quantitative Fällung von $Ag_4P_2O_7$ zu erreichen. Die alkalimetrische Titration der bei der Fällung freigewordenen H^+-Ionen ist dabei aber nur mit geringer Genauigkeit durchführbar. Der Pyrophosphatgehalt wird deshalb aus einer Titration des nach der Fällung verbleibenden Ag^+-Überschusses errechnet. Dieses Bestimmungsverfahren ist nicht spezifisch für das Pyrophosphat, da die meisten kondensierten Phosphate schwerlösliche Ag-Verbindungen bilden.

Nach den Angaben von v. Knorre[12] sind Calcium-Ionen als Fällungsmittel bei der Ausführung alkalimetrischer Pyrophosphatbestimmungen gut brauchbar. Kontrollanalysen von Stollenwerk u. Bäurle[14] lassen jedoch erkennen, daß dabei in Abhängigkeit von der Temperatur Analysenfehler von -40% bis $+20\%$ auftreten. Als günstigste Temperatur für die Durchführung der Methode wird von diesen Autoren $+80°$ C ermittelt. Der mittlere Fehler soll dann nur noch $\pm 0{,}4\%$ betragen. Das Verfahren war ebenfalls Gegenstand eingehender eigener Untersuchungen, deren Resultate weiter unten mitgeteilt werden.

Stollenwerk u. Bäurle[14] schlagen auf Grund ihrer umfassenden Untersuchungen über die Fällungsbedingungen verschiedener Metallpyrophosphate die Verwendung von Ba^{2+}-Ionen als Fällungsmittel vor. Bei der Durchführung des Verfahrens wird die Untersuchungslösung zunächst gegen Methylorange neutralisiert und dann mit einem Überschuß von Barytlauge versetzt. Nach Filtration des ausgefallenen Niederschlags läßt man das Filtrat in Mineralsäure einlaufen und titriert den Ba-Überschuß zurück oder ermittelt ihn gravimetrisch als $BaSO_4$. Es wurde festgestellt, daß ein CO_2-Ausschluß bei der Durchführung des Verfahrens unerläßlich ist und daß Orthophosphat-Ionen in gleicher Weise bestimmt werden können. Für das etwas komplizierte Verfahren errechneten wir aus den angegebenen Beleganalysen einen mittleren Fehler von $\pm 0{,}2\%$. Die Titration mit Barytlauge soll nach Ansicht der Autoren durch eine solche mit Natronlauge in Gegenwart eines Ba^{2+}-Salzes ersetzbar sein. Nähere Angaben darüber werden nicht gemacht.

Einen völlig anderen Weg für die Bestimmung der Pyrophosphorsäure schlagen Dworzak u. Reich-Rohrwig[7] ein. Sie bauen ihre Arbeitsweise auf der Beobachtung auf, daß Metallpyrophosphate im Pyrophosphatüberschuß löslich sind. Als Titerlösung verwenden sie eine Sn(IV)- oder UO_2^{2+}-Lösung. Bei der Titration der Pyrophosphatlösung tritt dabei ein Niederschlag auf, der sich anfangs schnell, später langsam, jedoch nur so lange löst, bis ein Verhältnis von 1 Sn (bzw. 1 UO_2^{2+}) zu 2 Pyro-P_2O_5 erreicht ist. Die Endpunktsbestimmung wird durch Übersättigungserscheinungen, die erst nach längerer Zeit eine Ausflockung des Niederschlags auftreten lassen, recht erschwert. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt mehrere Stunden. Das Verfahren soll eine Bestimmung des Pyrophosphats auch in Gegenwart von Orthophosphat ermöglichen. Seine Genauigkeit wird mit $+3$ bis $+4\%$ angegeben.

3. Sonstige Verfahren

Von Laitinen u. Burdett[13] wird für die Pyrophosphatbestimmung die Fällungstitration mit Hexammin-Kobalt(III)-Chlorid unter Verwendung ampèrometrischer Endpunktsindication herangezogen. Der mittlere Fehler der Methode wird mit $\pm 0{,}2\%$ angegeben. Das Verfahren gestattet bei Einhaltung bestimmter Bedingun-

gen auch die Pyrophosphatbestimmung neben nicht zu hohen Ortho- und Tripolyphosphatmengen, nicht dagegen neben Grahamschem Salz.

Cohn u. Kolthoff[5] fällen das Pyrophosphat als Cd-Salz, das nach Trocknen bei 250° C gewogen werden kann. Von den Autoren wird es jedoch für einfacher und praktischer gehalten, den Niederschlag zu lösen und seinen Cd-Gehalt polarographisch zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode liegt bei $\pm 2\%$. Das Verfahren soll auch die Bestimmung des Pyrophosphats neben einem bis zu 16fachen Orthophosphatüberschuß ermöglichen. Die angeführten Beleganalysen zeigen jedoch, daß dann die Fehler auf bis zu $\pm 20\%$ ansteigen.

Für die Bestimmung kleinerer Pyrophosphatmengen wird von Wirth[16] eine colorimetrische Methode vorgeschlagen, die das Abblassen der roten Eisenrhodanid-Farbe nach Zusatz von Pyrophosphat-Ionen analytisch auswertet. Die Methode ist jedoch weder für das Pyrosphophat-Ion spezifisch, noch scheint es sich dabei um eine analytisch exakte Methode zu handeln.

II. Eigene Untersuchungen zur Analyse von Pyrophosphaten*

1. Direkte alkalimetrische Titration. a) Grundlage

Den bekannten Dissoziationskonstanten der Pyrophosphorsäure ist zu entnehmen, daß die Stufe des primären Pyrophosphats mit den heutigen Mitteln nicht titrierbar ist (p_H-Differenz zwischen freier Pyrophosphorsäure und dem sekundären Salz etwa 1,0—1,5), ebensowenig der Übergang zu starken Mineralsäuren. Für die Verhältnisse bei den drei anderen Neutralitätsstufen sei auf Abb. 1 verwiesen, die weiterhin zeigt, daß — wie bei der Titration der Orthophosphorsäure ausführlich beschrieben[8] — ein optimaler Konzentrationsbereich existiert (1 mMol Pyrophosphat in etwa 60 ml), in dem nicht nur die zweite und vierte Stufe gut meßbar ist, sondern auch die dritte deutlich in Erscheinung tritt.

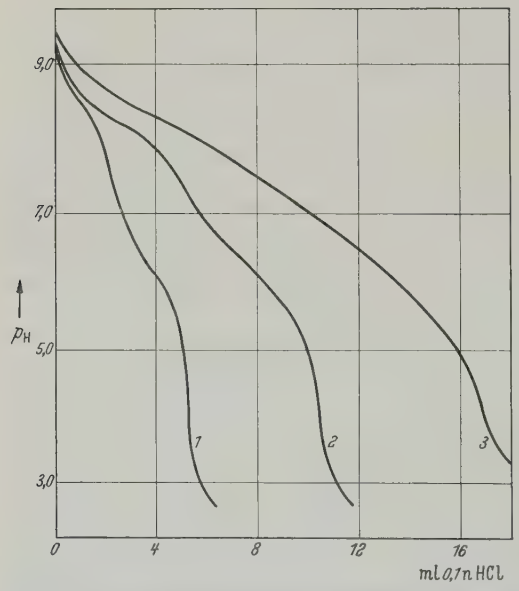


Abb. 1. Konzentrationseinfluß auf die acidimetrische Titration von $Na_4P_2O_7$. *1.* 2,5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-Lösung + 50 ml Wasser. *2.* 5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-Lösung + 50 ml Wasser. *3.* 8 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-Lösung + 50 ml Wasser

* Aus technischen Gründen werden hier nur die Ergebnisse mitgeteilt, die wir bei der Nachprüfung der gebräuchlicheren Verfahren zur Pyrophosphatbestimmung erhalten haben. Eine von uns neu entwickelte Methode wird demnächst als V. Mitteilung zu dieser Studienreihe veröffentlicht werden.

Eine Erhöhung der Einwaage über diesen optimalen Wert hinaus hat eine deutliche Verflachung der Potentialkurve zur Folge (Kurve 3 in Abb. 1). Eine Verringerung der Einwaage führt zwar zu steiler verlaufen-

Tabelle 1. *Theoretisch erreichbare Genauigkeit der direkten alkalimetrischen Pyrophosphattitration***

1. Titrierte Menge ml 0,1 m $P_2O_7^{4-}$-Lösung in 60 ml Analysenlösung	2. Potentialschritte und ihre Differenzen bei Volumenschritten von 0,16 ml 0,1 n Titerlösung in m Volt	3. Für 1 m Volt* am Äquivalenzpunkt erforderliche Menge 0,1 n Titerlösung in ml	4. Gesamtverbrauch an Titerlösung in ml	5. Fehler in % (Werte von 3 bezogen auf 4)
a) am 4. Äquivalenzpunkt	6 7 10 6 5	0,046	5	± 0,9
2,5	+3 −4			
5	8 9 12 9 7	0,053	10	± 0,5
	+3 −3			
10	5 6 8 7 6	0,12	20	± 0,6
	+2 −1			
b) am 2. Äquivalenzpunkt				
2,5	14 27 43 20 12	0,008	5	± 0,2
	+16 −23			
5	13 18 25 17 11	0,02	10	± 0,2
	+7 −8			
10	8 11 15 13 10	0,053	20	± 0,3
	+4 −2			

* 1 mV ist mit dem in Teil III[9a] beschriebenen Potentialmeßgerät sicher erreichbar.

** Zur Art der Berechnung vgl. Teil I[8].

Tabelle 2. *CO_2-Korrekturen für die acidimetrische und alkalimetrische Pyrophosphat-Titration*

1. Acidimetrische Pyrophosphattitration:
   Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung, hergestellt aus entwässertem $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ p. a. Merck
   Sollverbrauch laut Einwaage: 9,86 ml 0,1 n Salzsäure
   Gefundene Verbrauche: 9,84 ml 0,1 n Salzsäure
   9,89 ml 0,1 n Salzsäure
   9,87 ml 0,1 n Salzsäure
2. Alkalimetrische Pyrophosphattitration:
   Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung mit einem Sollverbrauch laut Einwaage: 9,86 ml 0,1 n Natronlauge

Titerlösung	CO_2-Korrektur, bei Ortho-P_2O_5-Titration bestimmt	Verbrauche für Pyro-P_2O_5-Titration in ml 0,1 n NaOH (Mittelwerte aus 5 Einzelbestimmungen)	CO_2-Korrektur, bei Pyro-P_2O_5-Titration
Lauge I	0,3%	9,98	1,2%
Lauge II	0,5%	10,03	1,7%
Lauge III	1,0%	10,14	2,8%

den Neutralisationskurven (z. B. Kurve 1 in Abb. 1), doch macht dabei der größere Volumenfehler der Titration diesen Vorteil hinfällig.

Ein Vergleich der theoretisch erreichbaren Genauigkeit mit der bei der Titration erhaltenen ist in Tab. 1 (S. 59) gegeben.

Auf den ebenfalls bereits behandelten Einfluß der Kohlensäure (vgl. Teil I[8]) sei hier unter Hinweis auf Tab. 2 (S. 59) noch einmal aufmerksam gemacht. Die CO_2-Korrektur für Pyrophosphat ist 3—4mal größer als die für die Orthophosphattitration, wie bei dem alkalischer liegenden Umschlagspunkt nicht anders zu erwarten ist.

b) Genauigkeit

Die in üblicher Weise zu bestimmende Genauigkeit der Pyrophosphat-Titration ist — wie Tab. 3 (s. u.) zeigt — unterschiedlich groß, je nachdem ob man alkalimetrisch oder acidimetrisch titriert. Die Genauigkeit der acidimetrischen Titration ist mit einer Streuung von $+$ 0,4% (beim Arbeiten unter optimalen Konzentrationsbedingungen und Berücksichtigung des

Tabelle 3.

Die Genauigkeit der direkten alkali- bzw. acidimetrischen Pyrophosphattitration

a) Genauigkeit der acidimetrischen Titration quaternärer Pyrophosphate

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung in 60 ml Wasser.
Verbrauch an ml 0,1 n Salzsäure bis zum sekundären Äquivalenzpunkt:

9,98, 9,97, 9,97, 10,05, 9,94, 9,96, 10,02, 10,05, 9,96, 10,02, 10,04

Mittelwert 10,00
Sollwert laut Einwaage . . . 10,00
Mittlerer Fehler: $\pm$ 0,4%

b) Genauigkeit der alkalimetrischen Titration sekundärer Pyrophosphate

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung, hergestellt aus obiger $Na_4P_2O_7$-Lösung in 60 ml Wasser.
Verbrauch an ml 0,1 n Natronlauge bis zum quaternären Äquivalenzpunkt:

10,07, 9,93, 10,02, 9,93, 9,92, 10,07, 10,09

Mittelwert 10,00
Sollwert laut Einwaage . . . 10,00
Mittlerer Fehler: $\pm$ 0,8%

nicht ausschaltbaren CO_2-Einflusses) doppelt so groß wie die der alkalimetrischen, sofern von dem reinen quaternären bzw. sekundären Alkalisalz ausgegangen wird. Dies erklärt sich aus der unterschiedlichen Steilheit der Titrationskurve an den beiden hier in Frage kommenden Endpunkten, die sich aus den unterschiedlichen Dissoziationskonstanten ergibt.

c) Versuchsergebnisse

Die bisher mitgeteilten Untersuchungsergebnisse wurden bei der Titration von Pyrophosphatlösungen gewonnen, die aus wasserfreiem

$Na_4P_2O_7$ angesetzt worden waren. Dieses Salz wurde durch einstündiges Erhitzen des kristallwasserhaltigen Salzes — $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$, p. a. Merck — auf 600° C hergestellt.

Bei der Untersuchung von Pyrophosphatlösungen, die durch Einwaage der wasserhaltigen Verbindung erhalten worden waren, wurden stets zu hohe P_2O_5-Werte ermittelt. Die gleichen Überbefunde ergaben sich auch, wenn das Pyrophosphat mit Säure hydratisiert und das dabei gebildete Orthophosphat titriert wurde. Die Überwerte betragen etwa 1%. Es muß daraus gefolgert werden, daß der H_2O-Gehalt der verwendeten wasserhaltigen Verbindung kleiner als 10 und ihr die Zusammensetzung $Na_4P_2O_7 \cdot 9\ H_2O$ zuzuschreiben ist.

In Gegenwart anderer kondensierter Phosphate ist die direkte Pyrophosphattitration nur bedingt anwendbar. Bei Anwesenheit von Orthophosphat zeigen die Neutralisationskurven eine deutliche Verflachung, die sich aus der ungünstigen Lage der für die Endpunktsbestimmung in Frage kommenden Neutralisationsstufen ergibt. (Für 0,02 molare Lösungen:

NaH_2PO_4 : p_H 4,7; $Na_2H_2P_2O_7$: p_H 4,0; Na_2HPO_4 : p_H 9,5; $Na_4P_2O_7$: p_H 10,4).

Ein Phosphatgemisch mit einem Orthophosphat-Gehalt von 33% kann nur mit einem Fehler von + 6% für die Summe Pyrophosphat + Orthophosphat titriert werden. Für höhere Orthophosphatgehalte ist diese Unsicherheit noch merklich größer, so daß es nicht möglich ist, den Gesamt-P_2O_5-Gehalt von Ortho-Pyrophosphat-Gemischen durch direkte Titration zu bestimmen.

Pyro- und Tripolyphosphat-Gemische sind ebenfalls nicht direkt acidimetrisch titrierbar, doch sollen die dafür maßgebenden Gründe erst bei der Beschreibung der alkalimetrischen Tripolyphosphattitration näher behandelt werden. Die Verbindungen der Metaphosphatreihe beeinträchtigen wegen ihres quasi-einbasischen, stark sauren Charakters die Titration und ihre Genauigkeit nicht. Das gleiche gilt für die hochmolekularen Glieder der Polyphosphatreihe.

d) Arbeitsvorschrift

Die Analysenlösung, die etwa 70 mg Pyrophosphat in einem Volumen von etwa 60 ml enthalten soll, wird bis über die Stufe des sekundären Pyrophosphats hinaus angesäuert. Durch Einleiten von CO_2-freiem Gas (Luft, N_2 oder O_2) wird eventuell vorhandene Kohlensäure ausgeblasen. Unter mechanischem Rühren wird ohne Unterbrechung des Gasstromes mit einer carbonatarmen 0,1 n Natronlauge titriert. Die Laugenzugabe soll in schneller Tropfenfolge, in der Nähe der Äquivalenzpunkte in Volumenschritten von jeweils 4 Tropfen erfolgen. Der Titrationsverlauf wird mit Hilfe einer Glaselektrode elektrisch indiziert.

Der Pyrophosphat-Gehalt der Probe errechnet sich aus der Differenz der Laugeverbrauche bis zum quaternären (Q ml) und sekundären Äquivalenzpunkt (S ml),

und dem Wirkungsfaktor der Lauge (f_w) — der durch Titration einer sekundären Pyrophosphatlösung bekannten Gehaltes unter den gleichen Bedingungen zu ermitteln ist — nach der Gleichung:

$$(Q—S) \cdot f_w \cdot 7{,}1 = \text{mg Pyro-}P_2O_5.$$

2. Pyrophosphattitration nach dem Ca-Verfahren

Das Verfahren wurde einer erneuten Nachprüfung unterzogen, weil es für die Bestimmung der verfügbaren sauren Substanz (sekundäres Na-Pyrophosphat) in Backpulvern (Cremorstärkebestimmung) heute noch vielfach angewendet wird.

a) Grundlage

Ca-Ionen fällen das Pyrophosphat-Ion in neutraler bis schwach alkalischer Lösung als schwerlösliches Ca-Pyrophosphat, $Ca_2P_2O_7$, aus. Die bei der Umsetzung der in neutraler Lösung als $Na_3HP_2O_7$ vorliegenden Pyrophosphorsäure mit $CaCl_2$-Lösung nach der Gleichung

$$2\,CaCl_2 + Na_3HP_2O_7 \rightarrow Ca_2P_2O_7 + HCl + 3\,NaCl$$

freiwerdende starke Säure wird titrimetrisch bestimmt. Ihr Betrag ist von dem Neutralisierungsgrad der Pyrophosphatlösung abhängig. Es muß aber gleichgültig sein, bei welchem Neutralisierungsgrad zwischen dem sekundären und quaternären Salz das Ca zugesetzt wird, weil stets nur insgesamt die 2 H-Ionen des sekundären Salzes — sei es als mittelstarke Säure vor der Umsetzung oder als starke nachher — erfaßt werden. Dies gilt, sofern das Ca-Pyrophosphat formelgerecht ausfällt, was eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist.

b) Arbeitsweise

Die Untersuchungen wurden mit 0,1 m Lösungen von sekundärem Pyrophosphat, die aus entwässertem $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ p. a. Merck durch Lösen und Ansäuern mit der berechneten Menge 0,1 n Salzsäure hergestellt wurden, durchgeführt. Als Fällungslösung wurde eine gesättigte Lösung von $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ p. a. Merck verwendet. (Dieses Produkt liefert genau neutrale Lösungen. Sauer bzw. alkalisch reagierende Fällungslösungen führen zu Über- bzw. Unterwerten bei der Titration, vgl. a. Teil II[9]).

Die Titrationen wurden normalerweise mit 5 ml 0,1 m Pyrophosphatlösung (71 mg Pyro-P_2O_5) und 1 ml Ca^{2+}-Lösung, d. h. doppeltem Ca^{2+}-Überschuß, in einem Volumen von etwa 60 ml bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Pyrophosphat-Einwaage unterliegt dabei nicht den Einschränkungen, die für die direkte alkalimetrische Titration zu machen sind, weil es sich hier letzten Endes um die Titration einer starken Säure mit einer starken Lauge handelt.

Bei der Titration mit elektrischer Indication erhält man bei einem Volumenschritt von 2 Tropfen 0,1 n Natronlauge am Äquivalenzpunkt

einen Potentialschritt von etwa 100 mV, der auf $\pm$ ½ Tropfen genau auszuwerten ist. Die Reproduzierbarkeit mehrerer gleichartiger Titrationen liegt bei $\pm$ 1 Tropfen. Die Fällung des Ca-Pyrophosphats setzt erst bei etwa p_H 7 ein, der dann ausfallende Niederschlag ist außerordentlich voluminös.

c) Abhängigkeit der Titrationsergebnisse vom p_H-Wert beim Zusatz der $CaCl_2$-Lösung und von der Ca^{2+}-Konzentration

Eine Verfeinerung der eingangs dieses Kapitels gegebenen Überlegungen führt zu dem Ergebnis, daß der p_H-Wert, bei dem der Ca-Zusatz erfolgt, einen Einfluß auf die Titrationsergebnisse hat, weil von diesem Wert das Verhältnis von zu titrierender starker und mittelstarker Säure bestimmt wird und weil der Wirkungswert der Lauge infolge ihres Carbonatgehalts bei der Titration mittelstarker Säuren kleiner ist als bei der starker. Es ist zu erwarten, daß der Ca-Zusatz zu der noch schwach sauren Untersuchungslösung die richtigen Resultate ergibt, während sein Zusatz in bereits alkalischer Lösung zu Überwerten führt, vorausgesetzt, daß die sonstigen Arbeitsbedingungen dieselben bleiben.

Die in der Tab. 4 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse, die an zwei unter gleichen Bedingungen unabhängig voneinander durchgeführten Versuchsreihen als Mittelwerte aus drei Einzelbestimmungen erhalten wurden, bestätigen die vorstehenden Überlegungen bestens.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Titrationsergebnisse vom p_H-Wert beim Zusatz der gesättigten $CaCl_2$-Lösung*

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung mit einem Sollverbrauch von 10,00 ml 0,1 n Natronlauge unter Zusatz von 1 ml gesättigter $CaCl_2$-Lösung

Zusatz-p_H-Wert	Laugeverbrauch ml 0,1 n Natronlauge	
8,2	10,05	10,08
7,1	9,98	10,01
6,0	9,97	9,98

Tabelle 5. *Einfluß der Ca^{2+}-Konzentration auf die Titrationsergebnisse*

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung mit einem Sollverbrauch von 10,00 ml 0,1 n Natronlauge. Die Zugabe des Fällungsreagenses erfolgte bei p_H 7

ml ges. $CaCl_2$-Lösung	Laugeverbrauch ml 0,1 n Natronlauge
1	10,00
3	9,98
5	10,01
10	9,98

Richtige Resultate werden demnach mit einem Ca^{2+}-Zusatz bei p_H etwa 7 erhalten. Die Ca^{2+}-Menge ist dann, wie Tab. 5 zeigt, ohne Einfluß auf das Titrationsergebnis.

d) Brauchbarkeit von Farbindicatoren

Da bei dem vorstehend beschriebenen Arbeitsverfahren de facto starke Säure mit starker Lauge titriert wird, kann auch bei Verwendung geeigneter Farbindicatoren eine gute Genauigkeit erreicht werden. Hier verdient das Phenolphthalein den Vorzug, weil es zudem den richtigen p_H-Bereich für den Ca-Zusatz anzeigt (Farbton: blaßrosa).

e) Genauigkeit

Bei der Titration unter optimalen Bedingungen und mit carbonatarmer Lauge ist die Genauigkeit des Verfahrens gleich der erreichbaren Reproduzierbarkeit ($\pm$ 1 Tropfen $=$ $\pm$ 0,04 ml). Der mittlere Fehler errechnet sich aus den in Tab. 6 (s. u.) wiedergegebenen Beleganalysen zu $\pm$ 0,4%. Damit können die Einwände, die Stollenwerk u. Bäurle gegen dieses Verfahren erhoben haben, wonach genaue Analysenresultate nur bei einer Arbeitstemperatur von + 80° C zu erreichen sind, nicht bestätigt werden.

Tabelle 6. *Genauigkeit der titrimetrischen Pyrophosphatbestimmung nach dem Ca-Verfahren*

Titriert wurden 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung — Sollverbrauch 10,00 ml 0,1 n Natronlauge — in 60 ml Lösung. Der Ca-Zusatz (1 ml gesättigte $CaCl_2$-Lösung) erfolgte bei p_H 7.

Laugeverbrauch in ml 0,1 n Natronlauge:

9,96,	10,02,	10,04,	9,99,	9,95,	10,05,	10,04,	9,97,	9,96,	10,01

Mittelwert 10,00

Mittlerer Fehler $\pm$ 0,4%

f) Einfluß anderer Kondensationsstufen

Mit einer Störung der Pyrophosphatbestimmung nach dem Ca-Verfahren ist in Gegenwart der niedermolekularen Glieder der Polyphosphatreihe zu rechnen, weil sie in schwach alkalischer Lösung als schwerlösliche Ca-Salze unter Bildung von H^+-Ionen gefällt werden. Dadurch werden zu hohe Pyrophosphatgehalte vorgetäuscht und zwar entspricht 1 Mol Tripolyphosphat $^2/_3$ Molen Pyrophosphat und 1 Mol Orthophosphat, wenn es als tertiäres Salz ausfällt, 1 Mol Pyrophosphat, dagegen 2 Molen, wenn — was das wahrscheinlichere ist — basisches Salz vom Hydroxylapatittyp gebildet wird.

Die hochmolekularen Polyphosphate stören die Pyrophosphatbestimmung nur wenig, da — die Anwesenheit einer ausreichenden Ca^{2+}-Menge vorausgesetzt — bei ihrer Ca-Fällung nur in sehr geringem Maße H^+-Ionen gebildet werden. Die Metaphosphate sind völlig ohne Einfluß, weil sie nicht als Ca-Verbindungen fällbar sind. Auf die Analyse derartiger Gemische soll in einer weiteren Arbeit eingegangen werden.

g) Arbeitsvorschrift

Die Analysenlösung, die in einem Volumen von etwa 60 ml 70—100 mg Pyro-P_2O_5 enthalten soll, wird genau auf die Stufe des sekundären Pyrophosphats neutralisiert. Dann wird unter elektrometrischer Indication (Glaselektrode) bei gutem Rühren der Lösung tropfenweise mit carbonatarmer 0,1 n Natronlauge bis zu einem p_H-Wert von etwa 7 titriert und 1 ml neutrale gesättigte $CaCl_2$-Lösung (hergestellt aus $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ p. a. Merck) zugegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der nicht abfiltriert zu werden braucht, und das Potential ändert sich nach kleineren p_H-Werten hin. Die Titration wird in der angegebenen Weise fortgesetzt und mit Volumenschritten von 2 Tropfen beendet. Aus dem vom Titrationsbeginn an erhaltenen Laugeverbrauch (L ml) und dem gegen Salzsäure gestellten Laugefaktor (f_s) errechnet sich der Pyrophosphat-Gehalt nach der Gleichung:

$$L \cdot f_s \cdot 7{,}1 = \text{mg Pyro-}P_2O_5.$$

Bei Verwendung von Farbindicatoren wird in gleicher Weise verfahren. Die Neutralisation auf die sekundäre Salzstufe ist gegen Dimethylgelb (vier Tropfen 0,1%ige methylalkoholische Lösung) auf eine Übergangsfarbe von rot nach gelb vorzunehmen. Als Indicator für die Pyrophosphat-Titration werden 4 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung verwendet. Der Ca-Zusatz erfolgt beim Auftreten der ersten schwachen Rosafärbung des Indicators. Der Endpunkt wird durch eine deutlich rote Farbe der Lösung angezeigt.

3. Pyrophosphattitration nach dem Zn-Verfahren

Dieses Verfahren geht auf Britske u. Dragunow[4] zurück; es dürfte als das zur Zeit gebräuchlichste Verfahren für die Pyrophosphatbestimmung anzusehen sein. Neuere Veröffentlichungen zu dieser Methode waren der Anlaß, seine Genauigkeit, seinen Anwendungsbereich und seine optimalen Bedingungen zu ermitteln.

a) Grundlage

Das Verfahren baut sich auf der Schwerlöslichkeit des quaternären Zinkpyrophosphats in schwachsaurer Lösung auf. Die bei seiner Fällung gemäß der Reaktionsgleichung

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2\,ZnSO_4 \rightarrow Zn_2P_2O_7 + H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

freiwerdende starke Säure wird titrimetrisch bestimmt.

b) Die Arbeitsweise von Britske-Dragunow *und die in neueren Untersuchungen eingeführten Abänderungen*

Britske u. Dragunow[4] geben zu einer auf Bromphenolblau neutralisierten Pyrophosphatlösung Zinksulfatlösung und titrieren die bei der Fällung freiwerdende Säure mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau zurück. Dabei ist ein hoher Zn^{2+}-Überschuß erforderlich, um unter den gegebenen p_H-Bedingungen die Fällung quantitativ zu machen.

Wurzschmitt u. Schuhknecht[17] verwenden an Stelle des Zinksulfats eine Zinkammoniumjodid-Lösung (die Reagentien sind nicht handelsüblich) als Fällungslösung und titrieren mit 1 n-Natronlauge gegen einen Mischindicator aus Dimethylgelb und Methylenblau. Sie stellen bei

ihren Untersuchungen fest, daß der Laugeverbrauch nicht der Theorie entspricht, sondern in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen größer oder kleiner als der Sollwert ist. Sie gehen den Ursachen dieser Erscheinung nicht nach und beschränken sich auf die Einführung eines empirischen Faktors, den sie durch die Titration reiner Pyrophosphatlösungen bekannten Gehaltes bestimmen. Die für die Fällung des Pyrophosphats verwendete Zn^{2+}-Lösung wird dabei auf den p_H-Wert des Titrationsendpunktes eingestellt.

Gerber u. Miles[10] übernehmen die Arbeitsweise von Britske u. Dragunow, verwenden aber statt des Farbindicators eine elektrische Endpunktsindication. Sie geben zu der auf p_H 3,8 eingestellten Analysenlösung eine Zinksulfatlösung, die mit Salzsäure auf p_H 3,8 angesäuert ist, und titrieren die bei der Fällung freiwerdende Säure mit 0,1 n Natronlauge auf den gleichen p_H-Wert zurück. Auch sie treffen die Feststellung, daß die Reaktion nicht genau stöchiometrisch verläuft, und verwenden ebenfalls einen empirischen Faktor.

Bell[2] arbeitet nach den Angaben von Gerber u. Miles, spricht aber nicht von den Schwierigkeiten, die diese Autoren mitteilen, und führt keinen empirischen Faktor ein.

Dewald u. Schmidt[6] überprüfen die Arbeitsweise von Bell unter Verwendung einer Chinhydronelektrode und stellen fest, daß stets zu niedrige Pyrophosphatwerte erhalten werden. Der Fehler ist umso größer, je geringer die zu bestimmende Pyrophosphatmenge ist. Sie weisen nach, daß dieser Effekt nicht auf eine unvollständige Ausfällung des Zn-Pyrophosphats zurückzuführen ist, da ein Gemisch aus Wasser, das mit Salzsäure auf p_H 3,8 eingestellt worden war, und Zinksulfatlösung vom p_H-Wert 3,8 stets einen höheren p_H-Wert zeigt, d. h. daß beim Mischen OH^--Ionen gebildet werden. Diese Reaktion läuft auch bei der Pyrophosphattitration ab und ist die Ursache für die dabei erhaltenen Unterwerte. Die gleichen Unterwerte treten auch auf, wenn zu einem Gemisch aus gleichen Teilen von auf p_H 3,8 angesäuertem Wasser und Zinksulfatlösung vom gleichen p_H-Wert eine bekannte Menge 0,1 n Salzsäure, deren Gehalt durch Titration gegen Methylrot als Indicator bestimmt wurde, zugesetzt und mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 3,8 titriert wird. Es wird daher ein empirischer Faktor, ursprünglich als „Potentiometrierfaktor"* bezeichnet, eingeführt, der durch den Quotienten

$$\frac{\text{ml NaOH, von x mVal HCl gegen Methylrot verbraucht}}{\text{ml NaOH, von x mVal HCl bei der oben beschriebenen potentiometrischen Titration verbraucht}}$$

" "

* Herr Dewald hat auf unsere Einwendung hin, daß die von ihm richtig erkannte Erscheinung nichts mit dem angewendeten Meßverfahren zu tun habe, die Bezeichnung Potentiometrierfaktor wieder fallen gelassen [Fette und Seifen, **54**, 681 (1952); vgl. diese Z. **143**, 386 (1954)].

definiert wird. Der Faktor ist größer als 1 und hängt in seiner Größe von der verbrauchten Laugemenge ab. Mit diesem Faktor werden die bei der Pyrophosphattitration erhaltenen Ergebnisse multipliziert und dadurch gut brauchbare Resultate erzielt. Die Autoren versuchen weiterhin, das Zinksulfat durch die äquivalente Menge Zinkchlorid zu ersetzen, und ermitteln auch dafür einen Korrekturfaktor. Dieser ist sehr klein „und kaum von praktischer Bedeutung". Von der Verwendung des Zinkchlorids wird aber abgeraten, da „man mit $ZnCl_2$ keine so gut reproduzierbaren Werte erhält wie mit Zinksulfat".

c) *Stellungnahme zu der Arbeit von* Dewald *und* Schmidt

Bei der Nachprüfung der Arbeit von Dewald u. Schmidt bestätigten wir auch bei Verwendung einer hochohmigen Glaselektrode die von den Autoren bezüglich der p_H-Änderung gemachte Beobachtung.

α) p_H-*Änderungen beim Mischen von Zinksulfatlösung mit Wasser*

Unsere Zinksulfatlösung — es wurden jeweils 70 ml einer 12,5%igen Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ p. a. Merck in entgastem dest. Wasser verwendet — hatte einen p_H-Wert von 4,2 und für ihre Einstellung auf p_H 3,8 wurden 6 Tropfen 0,1 n Salzsäure verbraucht. Wurden dazu 70 ml Wasser vom p_H-Wert 3,8 gegeben, so stieg der p_H-Wert des Gemisches auf 3,95. Für die Rückeinstellung des p_H-Wertes 3,8 wurden 6 Tropfen 0,1 n Salzsäure benötigt (Kurve 1 in Abb. 2). Wurde die gleiche Menge Zinksulfatlösung mit 70 ml entgastem dest. Wasser vom p_H-Wert 6,0 versetzt, so stieg der p_H-Wert des Gemisches auf 4,05. Für die Rückneutralisation des Gemisches auf p_H 3,8 wurden 10 Tropfen 0,1 n Salzsäure verbraucht (Kurve 1a in Abb. 2). Die Differenz im Säureverbrauch, der für die Rückneutralisation der Gemische auf p_H 3,8 bei diesen beiden Versuchen benötigt wurde, betrug 4 Tropfen und war — wie nicht anders zu erwarten ist — mit der Menge identisch, die für die Einstellung von 70 ml entgastem dest. Wasser auf p_H 3,8 erforderlich war.

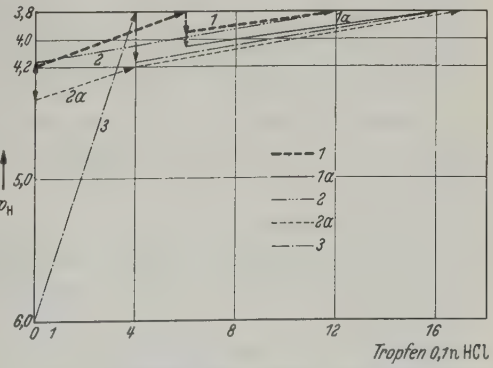


Abb. 2. p_H-Änderung von $ZnSO_4$-Lösung beim Zusatz von Wasser und Säure (Meßkette: Chinhydronelektrode — gesättigte Kalomelelektrode)

Ein Gemisch aus 70 ml Zinksulfatlösung vom p_H-Wert 4,2 und 70 ml Wasser vom p_H-Wert 3,8 zeigte einen p_H-Wert von 4,15. Zur Einstellung auf p_H 3,8 wurden 12 Tropfen 0,1 n Salzsäure (Kurve 2 in Abb. 2) verbraucht. Wurde die gleiche Zinksulfatlösung mit 70 ml entgastem dest. Wasser (p_H 6,0) versetzt, so stieg der p_H-Wert auf 4,4 und konnte erst mit 17 Tropfen 0,1 n Salzsäure wieder auf 3,8 gebracht werden (Kurve 2a in Abb. 2).

Genauso lagen die Verhältnisse, wenn 70 ml entgastes dest. Wasser zunächst auf p_H 3,8 angesäuert (4 Tropfen 0,1 n Salzsäure) und mit 70 ml Zinksulfatlösung vom p_H-Wert 4,2 versetzt wurde. Dabei stieg der p_H-Wert des Gemisches ebenfalls auf

4,15. Zur Rückeinstellung auf 3,8 wurden 12 Tropfen 0,1 n Salzsäure (Kurve 3 in Abb. 2) benötigt. Es zeigte sich also, daß der Gesamtsäureverbrauch für die Einstellung von Gemischen aus je 70 ml 12,5%iger Zinksulfatlösung und entgastem dest. Wasser unabhängig von der Reihenfolge der einzelnen Operationen ist und jeweils 16—17 Tropfen 0,1 n Salzsäure beträgt. Dieser Wert war für andere Mischungsverhältnisse ein anderer und nahm mit Verkleinerung des Verhältnisses von Wasser zu Zinksulfatlösung ab.

Der bei der Verdünnung von 70 ml Zinksulfatlösung vom p_H-Wert 3,8 mit der gleichen Menge Wasser, das auf denselben p_H-Wert angesäuert ist, auftretende Effekt entspricht einem Säureverbrauch von 6 Tropfen = 0,21 ml 0,1 n Salzsäure. Dieser Betrag bedeutet einen Fehler von —2,1% für eine Pyrophosphat-Titration, deren Laugeverbrauch 10,0 ml 0,1 n Natronlauge beträgt.

Dewald u. Schmidt weisen in ihrer Arbeit darauf hin, daß ihr Korrekturfaktor bei der Verwendung von Zinkchlorid ohne praktische Bedeutung ist. Dieser Hinweis läßt vermuten, daß an Zinkchloridlösungen der oben für Zinksulfatlösungen diskutierte Verdünnungseffekt nur in geringem Maße auftritt. Wie eingehende Untersuchungen zeigten, tritt er nicht nur nicht in geringem Umfang, sondern überhaupt nicht auf. Das gleiche gilt für Zinknitratlösungen. Daraus ist zu folgern, daß der Korrekturfaktor nicht nur dieses Verdünnungsphänomen berücksichtigt, sondern daß hier noch weitere Störfaktoren wirksam sind, deren Einfluß ebenfalls korrigiert werden soll. Dies ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, tatsächlich der Fall.

β) Deutung des Verdünnungseffektes

Zur weiteren Klärung der Verhältnisse wurde der Verdünnungseffekt an einer Reihe weiterer Salze ein- und mehrbasischer Säuren gemessen. Wie Tab. 7 zeigt, tritt der Effekt unabhängig von der Art des Kations nur bei mehrbasischen Säuren auf und wird in seiner Größe durch die Dissoziationskonstanten dieser Säuren bestimmt. Für die Verdünnung von $ZnSO_4$- und K_2SO_4-Lösungen wird dieselbe Alkalitätserhöhung gemessen, für deren Rückneutralisation auf den Ausgangs-p_H-Wert gleiche Säuremengen erforderlich sind.

An dem Zahlenmaterial der Tab. 7 (S. 69) überrascht zunächst, daß mit abnehmenden Dissoziationskonstanten des Anions die p_H-Wert-Änderungen kleiner, die für die Rückneutralisation auf den Ausgangs-p_H-Wert verbrauchten Säuremengen dagegen größer werden. Diese Erscheinung erklärt sich aus der unterschiedlichen Pufferungskapazität der verschiedenen Anionen, die um so größer ist, je kleiner die Dissoziationskonstante des Anions ist. Das hat zur Folge, daß, ausgehend von dem gleichen p_H-Anfangswert, für die Einstellung eines gleichen p_H-Endwertes stark unterschiedliche Säuremengen für die einzelnen Salze erforderlich sind und daß der Zusatz der gleichen Säuremenge verschieden große p_H-Änderungen bewirkt.

Tabelle 7. *Verdünnungseffekte an Salzen ein- und mehrbasischer Säuren*

Mit 70 ml auf p_H 3,8 angesäuertem Wasser wurden gemischt	p_H-Wert der Mischung	Für Rückneutralisation auf Ausgangs-p_H-Wert erforderliche Menge 0,1 n Salzsäure
70 ml 0,5 m $ZnSO_4$-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,9	6 Tropfen
70 ml 0,5 m K_2SO_4-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,9	6 Tropfen
70 ml 0,5 m KH_2PO_4-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,87	~ 30 Tropfen
70 ml 0,5 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,85	~ 90 Tropfen
70 ml 0,5 m $ZnCl_2$-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,8	—
70 ml 0,5 m KCl-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,8	—
70 ml 0,5 m $Zn(NO_3)_2$-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,8	—
70 ml 0,5 m KNO_3-Lösung, auf p_H 3,8 eingestellt	3,8	—

Abschließend ist zu sagen, daß der Verdünnungseffekt auf die gleichen Zusammenhänge zwischen Dissoziation und Konzentration zurückzuführen ist, die auch die Alkalitätserhöhung bei der Verdünnung primärer Alkali-Orthophosphatlösungen erklären (vgl. Teil I[8]).

γ) Der Korrekturfaktor

Es ist oben darauf hingewiesen worden, daß der Korrekturfaktor nicht allein dem Verdünnungseffekt Rechnung tragen, sondern darüber hinaus weitere Störungen kompensieren soll. Eine Nachprüfung der Arbeitsweise von Dewald u. Schmidt brachte die folgende Aufklärung:

Bei der Titration von 0,1 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot muß mit einer CO_2-Störung gerechnet werden, weil der Titrationsendpunkt alkalischer als p_H etwa 5 liegt, d. h. daß die Kohlensäure zum Teil bereits zum Na-Hydrogencarbonat neutralisiert wird. Die in Tab. 8 aufgeführten Analysenwerte geben dafür die Bestätigung.

Tabelle 8. *CO_2-Einfluß bei HCl/NaOH-Titrationen gegen Methylrot als Indicator*
Konzentrationsbedingungen: 140 ml Wasser + a ml 0,1 n Salzsäure

1. Salzsäure-Menge in ml 0,1 n (a =)	2. Laugeverbrauch ml etwa 0,1 n Natronlauge ohne CO_2-Austreibung	3. Laugeverbrauch ml etwa 0,1 n Natronlauge mit CO_2-Austreibung	4. Abweichung 2 gegenüber 3 in %
20	18,78	18,50	+1,6
10	9,50	9,26	+2,6
5	4,90	4,65	+5,4

Die durch Kohlensäure verursachten Fehler sind naturgemäß von der HCl-Menge abhängig und bewirken Überwerte von einigen Prozenten. Auch diesem Fehler muß der Dewaldsche Korrekturfaktor Rechnung tragen, weil er den CO_2-Einfluß nicht experimentell ausschaltet. Eine weitere Unsicherheit ist durch die Abhängigkeit des CO_2-Einflusses

von dem Volumen der HCl/NaOH-Titration bedingt, wie Tab. 9 zeigt, die zudem erkennen läßt, daß beim Arbeiten mit CO_2-Austreibung unabhängig vom Titrationsvolumen genaue Resultate erhalten werden, wobei es unwesentlich ist, ob die Titration mit Farbindicatoren oder elektrisch indiziert wird.

Tabelle 9. *Abhängigkeit der Ergebnisse von HCl/NaOH-Titrationen unter Verwendung von Methylrot als Indicator vom Volumen der Analysenlösung*

Titriert wurden 10 ml 0,1 n Salzsäure mit etwa 0,1 n Natronlauge

Ausgangsvolumen ml	Laugeverbrauch ohne CO_2-Austreibung	Laugeverbrauch mit CO_2-Austreibung
70	9,33	9,28
110	9,59	9,25
170	9,95	9,32

Aus unseren Untersuchungen ergibt sich, daß auf die Verwendung eines empirischen Korrekturfaktors verzichtet werden kann, wenn bei der Titration die folgenden Bedingungen eingehalten werden:

1. Für die Fällung der Pyrophosphat-Ionen muß das Zn-Salz einer starken einbasischen Säure verwendet werden. Bei seiner Verdünnung tritt keine p_H-Änderung ein.

2. Die Pyrophosphatkonzentration muß innerhalb der in der Arbeitsvorschrift noch anzugebenden Grenzen liegen. Bei einer zu großen Pyrophosphateinwaage fällt der Verdünnungseffekt seitens des Pyrophosphat-Ions bei der Einstellung des Ausgangs-p_H-Wertes ins Gewicht.

3. Bei der Einstellung der Lauge muß in der gleichen Weise vorgegangen werden, wie bei der Pyrophosphat-Titration selbst. Für das Austreiben der Kohlensäure ist Sorge zu tragen, weil sonst der Wirkungswert der Lauge zu niedrig bestimmt wird und dadurch die Resultate der Pyrophosphat-Titration, bei der eine Kohlensäurestörung nicht auftritt, zu niedrig ausfallen.

d) Pyrophosphattitration unter Verwendung von Zinknitrat

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Zinknitratlösung aus $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ purum Merck, in einer Konzentration von 50 g pro 100 ml Wasser angesetzt. Sie zeigte infolge Verunreinigung durch kleine Mengen basischer Salze einen p_H-Wert von 5,1. Von dieser Lösung entsprechen 20 ml der von Bell[2] für eine Pyrophosphatfällung verwendeten Zinksulfatmenge (70 ml 12,5%ige Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$).

α) p_H-Wert der Zinklösung

Die Neutralisationskurve der Zinknitratlösung besitzt bei Volumenschritten von 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure im Wendepunkt einen Potentialsprung von 35 mV und bestätigt auch für Zinknitrat den in der Literatur geforderten Wert von p_H 3,8 für den Titrationsendpunkt. Es ist bemerkenswert, daß der allgemein gewählte p_H-Wert für den Titrationsendpunkt mit dem der neutralen, d. h. an Kationen und Anionen genau

äquivalenten Fällungslösung zusammenfällt*. Die Tab. 10 (s.u.) bestätigt noch einmal die Berechtigung der Forderung nach „innerer Neutralität". Es treten stets dann Überwerte bei der Titration des Pyrophosphats auf, wenn die Zinknitratlösung nicht innerneutral ist, sondern auf einen anderen — mit einer gewissen Willkür gewählten — Titrationsendpunkt angesäuert wird. Die Überwerte entsprechen dann den Säuremengen, die für die Einstellung der Zinklösung auf den p_H-Wert des Titrationsendpunktes benötigt werden.

Tabelle 10. *Abhängigkeit der Pyro-P_2O_5-Titration vom p_H-Wert der Zinknitratlösung*
Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m Pyrophosphatlösung mit einem Sollverbrauch von 10,04 ml 0,1 n Natronlauge. Zusatz von 20 ml Zinknitratlösung (50 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pro 100 ml H_2O)

p_H-Wert des Titrationsendpunktes	3,8	3,5	3,2	3,5	3,2
p_H-Wert der Zinknitratlösung	3,8	3,5	3,2	3,8	3,8
Verbrauch 0,1 n Natronlauge in ml, Mittel aus 3 Einzelbestimmungen	10,04	10,06	10,10	10,04	10,03
Verbrauch 0,1 n Salzsäure für Ansäuern der Zinknitratlösung auf den p_H-Wert des Titrationsendpunktes in ml	—	0,02	0,07	—	—

β) Endpunkt der Titration

Im Interesse einer größtmöglichen Genauigkeit wäre es wünschenswert, den Endpunkt der Titration auf den Äquivalenzpunkt der HNO_3/NaOH-Titration zu verlegen. In diesem Punkt würde einmal die für eine sichere Auswertung der Kurve notwendige Steilheit vorhanden sein, zum anderen wäre er mit dem theoretischen Endpunkt des Reaktionsverlaufes

$$Na_2H_2P_2O_7 + 2Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn_2P_2O_7 + 2NaNO_3 + 2HNO_3$$
$$2HNO_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_3 + 2H_2O$$

identisch. Dabei wäre weiterhin die Pyrophosphatlösung vor dem Zinkzusatz genau auf die Stufe des sekundären Salzes einzustellen.

Dieses Vorgehen, bei dem die Bedingungen der Umsetzungsgleichung in idealer Weise erfüllt wären, ist nicht möglich, weil vor dem Erreichen des Titrationsendpunktes (p_H 7) der Überschuß des Fällungsmittels als basisches Salz ausfällt und damit viel zu hohe Laugeverbrauche erhalten werden.

Man ist deshalb gezwungen, den p_H-Wert des Titrationsendpunktes so weit zu erniedrigen, daß die genannte Störung nicht mehr auftritt. (Es ist darauf zu achten, daß er nicht zu niedrig liegt, weil dann das Zn-Pyrophosphat nicht mehr quantitativ ausfällt.) Daß dabei der Endpunkt nicht mehr im steilsten Bereich der Neutralisationskurve liegt und nur mit einer geringeren Genauigkeit bestimmt werden kann, ist

* Wir haben vorgeschlagen, derartige Lösungen als „innerneutral" zu bezeichnen.

unvermeidlich. Wir konnten bestätigen, daß der allgemein angenommene Endpunkt von p_H 3,8 ein Optimum darstellt. Bei höheren p_H-Werten macht sich die Fällung des basischen Zinksalzes in steigendem Maße bei der Titration bemerkbar, was eine zunehmende Verzögerung der Endpunktseinstellung zur Folge hat. Bei zu niedrigen p_H-Werten (kleiner als 3,2) ist die Zinkpyrophosphatfällung selbst merklich verzögert, was sich an einer Trift des Potentials zur sauren Seite hin zu erkennen gibt.

γ) p_H-*Verlauf bei der Zinkpyrophosphatfällung*

Bei der Fällung des Pyrophosphats mit Zn-Ionen tritt auch bei Fällungsmittelüberschuß nicht sofort ein Niederschlag auf. Erst nach Ablauf von etwa 5 sec ist die Bildung eines kristallinen Festkörpers zu beobachten, dessen Menge schnell wächst. Mit Hilfe einer Chinhydronelektrode wurde der p_H-Verlauf bei diesem Fällungsvorgang untersucht. In der Abb. 3 ist die p_H-Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, die für den Fällungsprozeß bei drei verschiedenen Ausgangs-p_H-Werten erhalten wurde. Für diese Versuche wurden jeweils 5 ml einer auf den betreffenden p_H-Wert eingestellten 0,1 m Pyrophosphatlösung in einem Volumen von 40 ml bei der Zeit $t = 0$ mit 20 ml neutraler 33%iger $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$-Lösung versetzt.

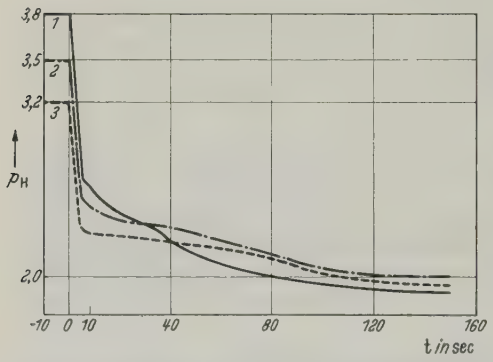


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Zn-Pyrophosphatfällung, verfolgt am p_H-Wert. *1.* 5 ml 0,1 m $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung, eingestellt auf p_H 3,8 + 40 ml Wasser + 20 ml $Zn(NO_3) \cdot 6\,H_2O$-Lösung (50 g auf 100 ml Wasser) neutral, *2.* dto. Ausgangs-p_H-Wert 3,5, *3.* dto. Ausgangs-p_H-Wert 3,2. Meßkette: Chinhydronelektrode — gesättigte Kalomelelektrode

Alle drei p_H-Zeit-Kurven zeigen sofort nach dem Reagenszusatz einen steilen Abfall, der nach 5 sec in einen flacheren Verlauf übergeht. Die Kurven für die Ausgangswerte p_H 3,5 und 3,2 sind weitgehend parallel zueinander, während die für den Anfangswert p_H 3,8 in den ersten 60 sec einen stärkeren Abfall aufweist und erst dann zu diesen parallel verläuft. Nach 150 sec ist für alle drei ein praktisch konstanter p_H-Endwert erreicht, der zwischen 1,9 und 2,0 liegt.

Der plötzliche Übergang des anfänglich steilen p_H-Abfalls in einen flachen Verlauf steht mit der oben beschriebenen verzögerten Fällung in unmittelbarem Zusammenhang. Für die Deutung bieten sich eine Reihe von Erklärungsmöglichkeiten. Eine eindeutige Entscheidung konnte nicht getroffen werden, es sei nur erwähnt, daß der Verlauf der Kurven — wie

genauere Analysen ergaben — in keinem Falle einer e-Funktion entspricht.

Für die Durchführung der Titration ergibt sich, daß zwischen Reagenszusatz und Titrationsbeginn eine Wartezeit von etwa 3 min einzuhalten ist.

δ) Konzentrationsverhältnisse

Die Untersuchungsergebnisse über den Einfluß der Konzentrationsverhältnisse, die bei dem Zinksulfatverfahren von entscheidender Bedeutung sind, sind in der Tab. 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11. *Abhängigkeit der Pyro-P_2O_5-Titration nach dem $Zn(NO_3)_2$-Verfahren von der $P_2O_7^{4-}$- und der Zn^{2+}-Konzentration*

a) Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m Pyrophosphatlösung mit einem Sollverbrauch von 10,04 ml 0,1 n Natronlauge nach Zugabe von 20 ml $Zn(NO_3)_2$-Lösung (33%ig)

Anfangsvolumen in ml	Laugeverbrauch in ml 0,1 n Natronlauge
50	10,04
100	10,09
150	10,06
200	10,07

b) Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m Pyrophosphatlösung in einem Anfangsvolumen von 50 ml. Die Zinkmenge wurde variiert

ml Zinknitratlösung (33%ig)	Laugeverbrauch in ml 0,1 n Natronlauge
10	10,06
20	10,04
30	10,04
40	10,07

c) Titriert wurden verschiedene Pyrophosphatmengen im gleichen Anfangsvolumen (50 ml) und nach Zusatz gleicher Zinkmengen (20 ml)

ml etwa 0,1 m Pyrophosphatlösung	Sollverbrauch in ml 0,1 n Natronlauge	Istverbrauch in ml 0,1 n Natronlauge
5	10,04	10,04
10	20,08	20,02
15	30,12	30,15
20	40,16	40,25

Aus dem Teil a dieser Tabelle geht hervor, daß das Titrationsvolumen den Laugeverbrauch bei der Titration gleichbleibender Pyrophosphatmengen nach Zusatz gleicher Mengen Zinknitratlösung nicht beeinträchtigt.

Teil b gibt die Versuchsergebnisse wieder, die bei Variation der Zinkmenge bei sonst gleichen Konzentrationen erhalten wurden. Auch hier ist — entgegen den Befunden mit Zinksulfatlösungen — kein Einfluß auf die Titrationsergebnisse festzustellen.

Aus dem Teil c der Tabelle ist der Einfluß der Pyrophosphatmenge zu entnehmen. Entgegen den Ergebnissen der direkten alkalimetrischen

Pyrophosphat- oder Orthophosphattitration ist hier keine Genauigkeitsminderung mit der Erhöhung der Pyro-P_2O_5-Einwaage festzustellen, was nicht überrascht.

ε) Durchführung der Titration

Die Titration der bei der Fällung des Zinkpyrophosphats gebildeten H^+-Ionen ist nicht in der bisher geübten einfachen Weise, die ein schnelles Zutropfenlassen der Lauge und in der Nähe des Endpunktes ein tropfenweises Dosieren vorsieht, durchzuführen. Die Gründe dafür sind in dem Vorhandensein überschüssiger Zn^{2+}-Ionen in der Analysenlösung zu suchen, die mit der reinen Neutralisationsreaktion infolge Bildung eines basischen Zn-Salzes konkurrieren. Das an der Eintropfstelle der Lauge jeweils gebildete basische Salz ist zwar in der sauren Lösung nicht beständig, sondern wird entsprechend der schematischen Gleichung $Zn(OH)_2 + 2\,H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,H_2O$ wieder gelöst, wodurch die Lösung alkalischer wird. Seine Bildung stellt somit eine wesentliche Verzögerung des Neutralisationsvorganges dar, die um so stärker ins Gewicht fällt, je mehr sich die Titration dem Endpunkt nähert, d. h. je alkalischer die Analysenlösung geworden ist. Dieser Einfluß ist mit aller Deutlichkeit aus der Abb. 4 zu ersehen.

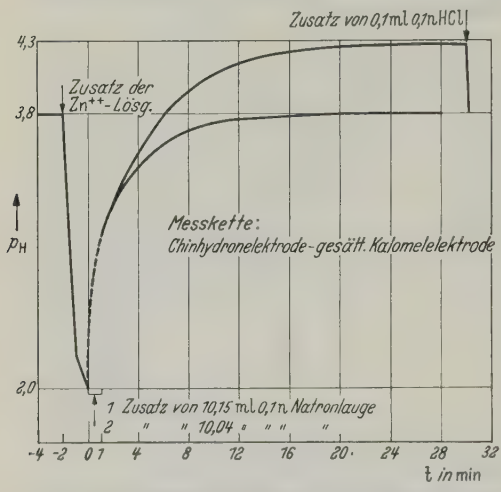

Zusatz von 0,1 ml 0,1 n HCl
4,3
3,8
Zusatz der Zn++-Lösg.
pH
Messkette:
Chinhydronelektrode-gesätt. Kalomelelektrode
2,0
1 Zusatz von 10,15 ml 0,1 n Natronlauge
2 " " 10,04 " " " "
-4 -2 0 1 4 8 12 16 20 24 28 32
t in min

Abb. 4. Gleichgewichtseinstellung nach der Titration der bei der $Zn_2P_2O_7$-Fällung gebildeten H^+-Ionen. Meßkette: Chinhydronelektrode — gesättigte Kalomelelektrode. *1.* Zusatz von 10,15 ml 0,1 n Natronlauge (obere Kurve). *2.* Zusatz von 10,04 ml 0,1 n Natronlauge

Will man den Endpunkt der Titration (p_H 3,8) mit Sicherheit nicht überschreiten, so muß man gegen Ende der Titration nach jedem Laugezusatz von 1—2 Tropfen so lange warten, bis der p_H-Wert konstant geworden ist, was jeweils etwa 10 min dauert. Zweckmäßiger ist es deshalb, zunächst bis auf p_H 3,8 zu titrieren, danach die Lösung etwa ½ Std unter gelegentlichem Rühren stehen zu lassen — wonach sich das Gleichgewicht eingestellt hat — und mit 0,1 n Salzsäure den Laugeüberschuß zurücktitrieren. Die Rücktitration verläuft ohne Verzögerungserscheinung (Kurve 1, Abb. 4). Die Gefahr eines Wiederauflösens von Zn-Pyrophoshpat besteht dabei bei vorsichtigem Arbeiten nicht.

ζ) Genauigkeit

Die Reproduzierbarkeit der Pyrophosphattitration nach dem Zinknitratverfahren beträgt bei Einhaltung der im vorstehenden festgelegten Bedingungen ± 1 Tropfen 0,1 n Natronlauge. Dieser Wert entspricht einer Unsicherheit von ± 0,4% bei der Analyse von 71 mg Pyrophosphat. Die Genauigkeit der Methode erreicht den gleichen Betrag, wie die in Tab. 12 wiedergegebenen Analysenzahlen, die willkürlich aus einer erheblich größeren Anzahl herausgegriffen wurden, erkennen lassen.

Tabelle 12. *Genauigkeit der Pyrophosphattitration nach dem Zinknitratverfahren*

Titriert wurden 5 ml etwa 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung mit einem Sollverbrauch von 10,04 ml 0,1 n Natronlauge.

10,06, 10,01, 10,08, 10,02, 10,00, 10,08, 10,07, 9,98, 10,07, 9,99

Mittelwert 10,03

Mittlerer Fehler ± 0,4% (= ± 1 Tropfen 0,1 n Natronlauge)

In der Tab. 13 ist ein Vergleich der Genauigkeit der Pyrophosphattitration nach dem Zinknitratverfahren mit der nach dem Zinksulfatverfahren erreichbaren durchgeführt, wobei für das letztere keine Korrekturfaktoren in Rechnung gestellt sind. Die Gegenüberstellung läßt erkennen, daß zwar die Reproduzierbarkeit für beide die gleiche ist, daß aber die Werte nach dem Zinksulfatverfahren mit einem von der P_2O_5-Menge abhängigen systematischen Fehler behaftet sind.

Tabelle 13. *Vergleich der Genauigkeit der Pyro-P_2O_5-Bestimmung nach dem $ZnSO_4$- und dem $Zn(NO_3)_2$-Verfahren*

a) Pyro-P_2O_5-Titration nach dem $Zn(NO_3)_2$-Verfahren, p_H 3,8, Ges. Vol. 50 ml, 20 ml 33%ige $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-Lösung. Titrationsende 20 min nach letztem Laugezusatz

Titrierte Menge ml 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung	Abweichung des Istwertes vom Sollwert in % (Mittel aus 5 Bestimmungen)	Mittlerer Fehler in %
5	—	±0,4
10	—	±0,3
15	—	±0,2
20	—	±0,15

b) Pyro-P_2O_5-Titration nach dem $ZnSO_4$-Verfahren, p_H 3,8, Ges. Vol. 170 ml, 70 ml 12,5%ige $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$-Lösung. Titrationsende 20 min nach letztem Laugezusatz

5	—3,5	±0,3
10	—2,5	±0,4
15	—1,8	±0,2
20	—2,0	±0,2

η) Arbeitsvorschrift

Die Analysenlösung, die etwa 150 mg Pyro-P_2O_5 in einem Volumen von ungefähr 50 ml enthalten soll, wird mit Hilfe elektrischer Indication (Glas- oder Chinhydronelektrode) genau auf p_H 3,8 eingestellt und mit 20 ml „neutraler" 33%iger

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$-Lösung versetzt. Der ausfallende kristalline Niederschlag braucht nicht abfiltriert zu werden. Nach 3 min wird die bei der Umsetzung freigewordene Säure mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 3,8 zurücktitriert. Dabei ist es ratsam, einen geringen Laugeüberschuß anzuwenden, der nach etwa 30 min zurücktitriert wird. Der Pyro-P_2O_5-Gehalt errechnet sich aus dem Laugeverbrauch (L ml) und dem gegen 0,1 n Salzsäure eingestellten Laugefaktor (f_s), bei dessen Ermittlung Salzsäure vorgelegt und unter CO_2-Austreibung mit der Lauge titriert wird, nach der Gleichung:

$$L \cdot f_s \cdot 7{,}1 = \text{mg Pyro-}P_2O_5.$$

e) Einfluß anderer Kondensationsstufen

Von Britske u. Dragunow[4] ist das Zinkverfahren auch für die Bestimmung des Pyrophosphats in Gegenwart von Orthophosphat und Grahamschem Salz verwendet worden. Bell[2] weist jedoch darauf hin, daß das Orthophosphat zum Teil mitbestimmt wird, und daß das Grahamsche Salz eine Verzögerung der Zinkpyrophosphatfällung bewirkt. Neben Tripolyphosphat ist das Analysenverfahren in seiner bisherigen Form völlig unbrauchbar, da auch dieses Ion mit Zn^{2+}-Ionen unter Bildung von H^+-Ionen reagiert. Einwandfrei dagegen ist die Pyrophosphatbestimmung auf diesem Wege neben Trimetaphosphat, wie von Dewald u. Schmidt[6] gezeigt worden ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Pyrophosphatbestimmung nach dem Zinkverfahren nicht in Gegenwart der Verbindungen der Polyphosphatreihe, wohl aber neben denen der Metaphosphatreihe durchführbar ist.

Literatur

[1] Aoyama, S.: J. pharmac. Soc. Japan **1925**, Nr. 520, 7; vgl. diese Z. **69**, 127 (1926). — [2] Bell, R. N.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **19**, 97 (1947). — [3] Berthelot, M., u. G. André: C. R. Acad. Sci. **124**, 261 (1897). — [4] Britske, E. V., u. S. S. Dragunow: J. chem. Ind. (russ.) **4**, 49 (1927); vgl. diese Z. **74**, 313 (1928). — [5] Cohn, G., u. J. M. Kolthoff: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 886 (1942); vgl. diese Z. **129**, 403 (1949). — [6] Dewald, W., u. H. Schmidt: diese Z. **134**, 17 (1951). — [7] Dworzak, R., u. W. Reich-Rohrwig: diese Z. **77**, 14 (1929). — [8] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **135**, 321 (1952). — [9] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **138**, 81 (1953). — [9a] Fischer, J., u. G. Kraft: diese Z. **149**, 33 (1956). — [10] Gerber, A B., u. F. T. Miles: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 406 (1941); vgl. auch diese Z. **134**, 18 (1951/52). — [11] Kiehl, S. J., u. H. P. Coats: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2180 (1927); vgl. auch diese Z. **77**, 18 (1929). — [12] Knorre, G. v.: Z. angew. Chem. **5**, 639 (1892); vgl. diese Z. **77**, 94 (1929). — [13] Laitinen, H. A., u. L. W. Burdett: Analyt. Chemistry **23**, 1265 (1951); vgl. auch diese Z. **149**, 290 (1956). — [14] Stollenwerk, W., u. A. Bäurle: diese Z. **77**, 81 (1929). — [15] Travers, A., u. Y. K. Chu: Helv. chim. Acta **16**, 913 (1933); vgl. diese Z. **102**, 215 (1935). — [16] Wirth, H. E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 722 (1942). — [17] Wurzschmitt, B., u. W. Schuhknecht: Angew. Chem. **52**, 711 (1939); vgl. auch diese Z. **137**, 178 (1952/53).

Prof. Dr. J. Fischer, Inst. f. Anorg. Chemie der Universität, Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Straße 7

National Research Council, Dokki-Cairo

Zur komplexometrischen Titration von Aluminium und Eisen und der Summe beider*

Von
H. Flaschka und H. Abdine

(Eingegangen am 30. April 1956)

In Hinblick auf die Analyse von Silicaten, Gestein, Glas usw. wäre es erwünscht, eine komplexometrische Bestimmung für Aluminium zu haben, die in Gegenwart von Calcium und Magnesium, sowie auch von mehr als Spuren oder Minimalmengen von Mangan arbeitet, so daß man Aluminium (oder wenigstens die Summe Fe + Al) in einem aliquoten Teil der Aufschlußlösung rasch und direkt bestimmen kann, ohne eine Trennungsoperation durchzuführen. In einer früheren Arbeit der Verff.[5] wurde die damals bekannte Literatur über Aluminiumbestimmungen auf komplexometrischer Basis vollzählig besprochen und auch die Problematik der Titration diskutiert. Schwierigkeiten bereitet einmal die Langsamkeit, mit der sich das Aluminiumkomplexonat bildet. Man ist daher gezwungen, in heißer Lösung zu arbeiten, was bei den in Frage kommenden p_H-Werten leicht zu Hydrolyseerscheinungen führt, wenn die Temperatur nicht sorgfältig begrenzt wird. Ferner ist die Zahl der Aluminiumreagentien, die für eine Endpunktsanzeige geeignet sind, sehr gering. Man beschreitet daher lieber den Weg der Rücktitration. In diesem Falle führt jedoch die im Vergleich zu den meisten anderen dreiwertigen Metall-Ionen relativ geringe Stabilität des Aluminiumkomplexonates oft zu schlechten Endpunkten und Mangan verursacht Störungen. Weiter wird die Sache dadurch kompliziert, daß die scheinbare Stabilitätskonstante des Aluminiums durch Bildung von Hydroxokomplexonaten herabgesetzt wird[12].

Die meisten der beschriebenen Methoden arbeiten daher in saurem Gebiete, um die Bestimmung selektiver zu gestalten. Hierbei werden p_H-Werte von 4—6 gewählt, wobei bisher 4 die äußerste Grenze nach unten darstellte. Dies gestattet in vielen Fällen die Ausschaltung der Erdalkalien. Mangan ist jedoch nur in äußerst begrenzten Mengen zulässig, was im Falle der eingangs erwähnten Analysen vielfach zu Trennungsoperationen zwingt. Die Stabilitäten der Komplexonate von Mangan und Aluminium ($\log K = 13{,}79$ bzw. $16{,}13$)[12] liegen eben zu eng beieinander.

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

Sajo[11] titriert einen Komplexonüberschuß bei p_H 6,0—6,3 mit Zinkacetat zurück und verwendet Eriochromcyanin R als Indicator. Calcium und Magnesium sind ohne Einfluß, über Mangan werden keine Angaben gemacht; p_H 6 dürfte ziemlich sicher zu hoch sein. Im Endpunkte verdrängt Zink etwas Aluminium, welches dann mit dem Indicator reagiert. Dieses verdrängte Aluminium reagiert in Gegenwart von Phosphat-Ion auch mit diesem und erzeugt eine Trübung, so daß die Titration überdies nephelometrisch indiziert werden kann. Allerdings dürfen Calcium und Magnesium dann nicht mehr als in Mengen von 5 mg anwesend sein; ferner ist eine Indicatorkorrektur nötig. Der gleiche Autor beschreibt auch eine Aluminiumbestimmungsmethode durch Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Zinkmaßlösung unter Verwendung des Brown-Hayesschen Indicatorsystems[2] wie sie gleichzeitig und unabhängig von Flaschka u. Mitarb.[5, 8] veröffentlicht wurde. Als Störgrenze ist eine Menge von 0,5 mg Mangan angegeben. Etwas mehr Mangan ($<$ 10 mg) ist tragbar, wenn man zunächst die Summe Fe + Al + (Mn) ermittelt und dann Ammoniumfluorid zusetzt. Dadurch tritt das Aluminium aus dem Komplexonate aus, und man kann die nun freigesetzte Menge EDTA titrieren. Allerdings ist nach eigenen Untersuchungen[8] die Summenbestimmung nur mit unscharfem Endpunkte durchführbar, da bei dem benötigten Titrations-p_H-Wert von etwa 5 Mangan nicht vollständig erfaßt wird (es ist deshalb in Klammer gesetzt). Cheng[3] fand, daß in Gegenwart von Komplexon Mangan eines der wenigen Metalle ist, die in essigsaurer Lösung mit Ferrocyanid reagieren (vgl. auch [8]). Sieht man von der Manganstörung ab, so liefern die letztgenannten Verfahren ausgezeichnete Werte, sind aber gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, wie sie unter Umständen während des Aufschlusses eingebracht werden, empfindlich, auch wenn man diese durch Kochen usw. in üblicher Art soweit überhaupt möglich entfernt, wobei nur zu leicht Spuren davon in der Lösung verbleiben.

Ebenfalls mit Redoxindication arbeitet Wehber[16]. Er titriert einen Komplexonüberschuß bei p_H 5,5 mit Kupfer-Zink-Mischmaßlösung gegen Variaminblau B zurück. Da die Methode nur an reinen Aluminiumlösungen erprobt wurde, bzw. auf die Analyse von Ferrotitan zugeschnitten ist, in welchem Falle eine Trennung durchgeführt werden muß, sind Angaben über Mangan nicht enthalten.

Theis[14] titriert Aluminium bei p_H 4 in 80° C warmer Lösung direkt gegen Chromazurol S. Doch scheinen hierbei leicht Schwierigkeiten aufzutreten, denn es heißt „die Methode der Rücktitration ist im Zweifelsfalle vorzuziehen". Der Verf. empfiehlt sogar, die Probelösung in die Bürette zu füllen, was bei Serienbestimmungen aber eine ziemliche Belastung darstellt. In Gegenwart von Mangan (ohne Angabe der Menge) ist besonders zu verfahren und die Genauigkeit der Methode sinkt auf

etwa den zehnten Teil ab. Bemerkenswert ist, daß auch Magnesium nicht ohne Einfluß ist.

Wänninen u. Ringbom[15] titrieren einen Komplexonüberschuß mit Zinkmaßlösung zurück, wobei sie bei p_H 4,0—4,5 in 50 % ig alkoholischer Lösung arbeiten und zur Endpunktsanzeige Dithizon verwenden. Resultate werden nur für reine Aluminiumlösungen mitgeteilt. Die Arbeit ist äußerst wertvoll, weil das Problem der Aluminiumbestimmung an Hand der Arbeiten von Brosselt[1], der die Bildung von Aluminiumhydroxykomplexen studierte, theoretisch eingehend behandelt wird. Die Überlegungen führen zu grob qualitativen Deutungen für die p_H-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Aluminium und Komplexon. Die Verff. geben die Erklärung der empirischen Befunde von Milner u. Woodhead[10], die als erste bewußt ausdrückten, daß eine Aluminiumbestimmung auf der Basis einer Rücktitration nur dann exakte Werte liefert, wenn man die Probelösung nach Zugabe des Komplexonüberschusses aber vor Beginn der Rücktitration einige Zeit kocht, um volle Überführung des Aluminiums ins Komplexonat zu gewährleisten. Damit sind auch die Befunde von Flaschka u. Mitarb.[5, 8] erklärt, wonach eine zu weitgehende Vorneutralisation der Probelösung vermieden werden soll bzw. ein sehr großer Komplexonüberschuß verwendet werden muß, wenn in der Kälte titriert wird.

Vollständigkeitshalber sei auch noch eine Arbeit von Šir u. Přibil[13] angeführt, die unter Verwendung von Chenta (1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure) Eisen, Aluminium und Titan bestimmen, wobei allerdings eine vorangehende Abtrennung nötig ist, da in ammoniakalischer Lösung gearbeitet wird.

In kürzlich erschienenen Mitteilungen über komplexometrische Titrationen unter Verwendung von PAN [1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol] als Indicator war seitens der Autoren[6, 7] vermerkt worden, daß bei der Rücktitration eines Komplexonüberschusses mit Kupfermaßlösung, Aluminium in *schwach* essigsaurem Medium (p_H etwa 4—5) durch Kupfer aus dem Komplexonat verdrängt wird. Man erhält einen stabilen Endpunkt erst sehr spät und für Aluminium sind beträchtliche Unterwerte zu verzeichnen. Bei Untersuchungen, die wir in anderem Zusammenhange machten, zeigte sich nun ganz zufällig, daß sich Aluminium in *sehr stark* essigsaurem Medium bei p_H 3 in Gegenwart von PAN und etwas Kupferkomplexonat als Indicatorsystem sehr wohl und sogar direkt titrieren läßt. Es ist sehr bemerkenswert, daß Aluminium bei so tiefem p_H-Wert noch erfaßt werden kann und auch der Verdrängungsmechanismus mit dem Kupferkomplexonat einspielt, selbst wenn man in Betracht zieht, daß Kupfer durch PAN stark beansprucht wird. Die Methode wird durch praktisch beliebige Mengen Calcium und Magnesium nicht beeinflußt; Mangan in einer Konzentration bis zu etwa 30 mg in 100—150 ml

Titrationslösung stört bei Titrationen mit 0,1 m Lösungen nicht. Titan ist ebenfalls unwirksam. Die Methode scheint daher für die eingangs erwähnte Art von Analysen wertvoll. Eisen wird allerdings miterfaßt, so daß man die Summe Fe + Al bestimmt.

Unter den ebenerwähnten Bedingungen gibt die direkte Titration vorzügliche Resultate. Versucht man unter sonst gleichen Bedingungen einen Komplexonüberschuß mit Kupfermaßlösung zurückzumessen, so gibt der erste Endpunkt ein korrektes Resultat. Setzt man nun etwas Kupferlösung im Überschuß zu und titriert mit Komplexon zum Ende, so ist nach diesem Endpunkte das Resultat oftmals höher. Das Ansteigen setzt sich bei mehrfacher Wiederholung dieser Operationen fort. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann nicht gegeben werden. Abgesehen von der Ausschaltung dieses Übels hat die direkte Titration noch einen anderen Vorteil. Ist z. B. die Menge der zu bestimmenden Substanz völlig unbekannt, so muß man, um sicher zu gehen, daß alles gebunden wird, einen recht großen Überschuß von Komplexon zusetzen. Zu dessen Rücktitration ist dann natürlich auch sehr viel Kupfer nötig, was wegen der intensiven Farbe des Kupferkomplexonates zu so dunklen Lösungen führen kann, daß die Festlegung des Endpunktes auf Schwierigkeiten stößt. Das obenerwähnte Ansteigen der Aluminiumwerte, so sei ausdrücklich vermerkt, tritt jedoch bereits in Bereichen auf, wo der Endpunkt noch einwandfrei zu erkennen ist. Man geht bei der direkten Titration des Vorteiles verlustig, gegen Übertitration gefeit zu sein und durch mehrfaches „Einpendeln" des Endpunktes den Tropfenfehler vermindern zu können. Dies spielt hier jedoch eine untergeordnete Rolle, da der Endpunkt nur langsam erscheint und auf Bruchteile eines Tropfens sehr scharf wahrnehmbar ist.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Aluminiumkomplexonates läßt sich durch Temperatursteigerung beträchtlich erhöhen, weshalb man in kochender Lösung arbeiten soll. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner stark vom p_H-Wert abhängig und wird um so größer, je saurer die Lösung ist. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre es am günstigsten, in möglichst stark saurem Medium zu titrieren. Dem p_H-Wert sind aber nach unten Grenzen gesetzt, da bei zu hohem Säuregehalt das Kupferkomplexonat nicht mehr stabil genug ist und zur Entfärbung des Kupfer-PAN-Komplexes mehr Komplexon benötigt wird, als den stöchiometrischen Mengen entspricht, wie bei Titrationen reiner Kupferlösungen festgestellt werden konnte. Das Optimum stellt ein p_H-Wert von 3 dar (gemessen in der kalten Lösung).

Während der Durchführung der Untersuchungen traten bisweilen Unterwerte von beträchtlicher Höhe auf, obwohl die Titrationsbedingungen hinsichtlich p_H-Wert, Temperatur, Indicatorkonzentration usw. identisch waren. Auch ein Kochen der gelben Lösung über 5 ja sogar

10 min brachte keine Wiederkehr der violetten Färbung, wie es zu erwarten gewesen wäre, da die Lösung noch nicht austitriert war. Es wurde gefunden, daß nicht nur der p_H-Wert der Lösung für das Resultat maßgebend ist, sondern vor allem auch der Weg, den man beschreitet, um ihn zu erreichen. Neutralisiert man eine saure Aluminiumlösung mit Ammoniak auf p_H 3 und setzt dann Ammoniumacetat und Essigsäure zu, um diesen Wert konstant zu halten, so kann man ziemlich sicher sein, Unterwerte zu bekommen. Neutralisiert man die saure Lösung jedoch durch Zugabe von Ammoniumacetat auf p_H 4 ja sogar 5 und 6 und gibt nunmehr Essigsäure zu, um dem p_H-Wert 3 zu erreichen, so erhält man immer ausgezeichnete Werte. Der Grund für dieses absonderliche Verhalten ist in der Arbeit von Wänninen u. Ringbom[15] vorweggenommen. Im Falle der Neutralisation mit Ammoniak treten örtliche Überalkalisierungen auf, wodurch sich vielkernige Hydratationsstufen des Aluminiums bilden, die zwar bei dem später eingestellten, tieferen p_H-Werten an sich nicht existent sind; die Rückwandlung zu einfacheren Gebilden erfolgt jedoch nur äußerst langsam, wobei in unserem Falle sicherlich auch noch die hohe Acetat-Ionenkonzentration eine Rolle spielen mag. Eine durch Ammoniakzusatz bis zur Trübung neutralisierte Aluminiumlösung wird nach Zugabe von viel Essigsäure und Erwärmen wieder klar. Jedoch selbst nach Kochzeiten von ½ Std liefert die Titration unter Umständen nur 50% und weniger der vorgelegten Aluminiummenge.

Die Titration von Eisen kann genau so durchgeführt werden, wie für Aluminium beschrieben; ein Kochen der Lösung erübrigt sich. Sind sowohl Eisen als auch Aluminium vorhanden, so erfaßt man die Summe beider.

Versuche, vorerst das Eisen zwischen p_H 2 und 3 komplexometrisch zu titrieren, haben wenig ermutigende Resultate gezeitigt. Entgegen manchen Literaturangaben wird die Eisentitration mit den hier in Frage kommenden Indicatoren schon durch verhältnismäßig kleine Mengen Aluminium gestört. Zur Eisenbestimmung kommen nur solche Indicatoren in Frage, die zwischen p_H 2 und 3 arbeiten und mit Aluminium keine zu stabilen Komplexe bilden, also etwa Thiocyanat. Dieses wird aber beim Kochen zerstört. Nach Lydersen[9] gibt die Eisentitration gegen Rhodan bei einem Verhältnis Fe : Al = 1 : 10 eben noch tragbare Resultate. Wegen der Verwendung von Variaminblau zur Eisenbestimmung siehe Erdey[4]. Versuche, nach der Titration der Summe Fe + Al das Aluminium durch Fluorid zu binden und das freigesetzte Komplexon zu titrieren, haben ebenfalls keinen Erfolg gehabt. Einmal treten bei höheren Aluminiumgehalten während der Rücktitration mit Kupferlösung Schwierigkeiten durch die intensive Blaufärbung auf, zum anderen wird auch Eisen in der warmen Lösung durch Fluorid so weit

angegriffen, daß kein guter Endpunkt zu erhalten ist. Die Titration des Aluminiums allein durchzuführen, indem man das Eisen(III) zu der nur schwach komplexonatbildenden Ferrostufe reduziert, ist ebenfalls nicht möglich, da Eisen(II) den Indicator blockiert. Man wird also besser das Eisen getrennt in einem aliquoten Teil der Probe bestimmen.

In Gegenwart von Eisen ist noch folgendes zu beachten. Erhitzt man die Probelösung, nachdem der p_H-Wert in vorgeschriebener Weise eingestellt worden ist, so erhält man manchmal Unterwerte. In solchen Fällen zeigt der Boden des Titrationsgefäßes einen leichten, braunen Belag, der sich in einigen Tropfen konz. Salzsäure leicht auflöst und alles fehlende Eisen enthält. Eisen wird auch in stark essigsaurer Lösung an den überhitzten Stellen niedergeschlagen. Um dies zu vermeiden, setzt man der Lösung etwas Salicylsäure zu und titriert mit Komplexon auf Verschwinden der Violettfärbung. War das Verhältnis Fe : Al nicht allzu ungünstig, so ergibt diese Titration einen meist recht brauchbaren Eisenwert. Die so behandelte Lösung wird nun mit den weiteren Indicatorlösungen versetzt, zum Sieden erhitzt und die Titration zu Ende geführt. Das Eisenkomplexonat gibt keine Abscheidung von Hydrolyseprodukten.

Titan wird unter den Reaktionsbedingungen völlig hydrolisiert, fällt aus und stört nicht, es sei denn, es ist in solchen Mengen vorhanden, daß

Tabelle 1. *Bestimmung von Aluminium*

ml Aluminium vorgelegt	ml Komplexon verbraucht	Differenz in ml	
2,50	2,46	— 0,04	
	2,52	+ 0,02	
	2,50	± 0,00	
	2,48	— 0,02	
3,00	3,01	+ 0,01	
	2,97	— 0,03	beide Lösungen
	2,97	— 0,03	0,01 m
	3,02	+ 0,02	
5,00	4,96	— 0,04	
	4,98	— 0,02	
	5,00	± 0,00	
	5,03	+ 0,03	
4,00	4,01	+ 0,01	
7,00	7,04	+ 0,04	
15,00	14,98	— 0,02	
	15,01	+ 0,01	beide Lösungen
	15,02	+ 0,02	0,1 m
	14,97	— 0,03	
17,50	17,57	+ 0,07	
19,00	19,00	± 0,00	
20,00	20,05	+ 0,05	

in der milchigen Lösung der Endpunkt schwer zu erkennen ist. Der Niederschlag ist verhältnismäßig leicht zu filtrieren und kann vermutlich zur Titanbestimmung herangezogen werden. Es ist bemerkenswert, daß Aluminium kaum eingeschlossen wird.

Mangan verursacht keine Störung, wenn nicht mehr als etwa 30 mg in 100—150 ml Lösung vorhanden sind. Dies ist nur ein roher Anhaltswert, denn auch das Verhältnis Al : Mn spielt eine gewisse Rolle. Jedenfalls ist die Störgrenze weitaus höher als bei allen bisher bekannten Verfahren, was einen der Vorteile der neuen Methode darstellt.

Lösungen und Reagentien

Komplexonmaßlösung. 37,22 g Komplexon III (getrocknet) wurden in bidest. Wasser zu 1 Liter gelöst. Die Lösung ist 0,100 m. Verdünntere Lösungen wurden aus dieser Stammlösung hergestellt.

Aluminiumstandardlösung. 2,699 g „Aluminium mindestens 99,99%, Merck" wurden in konz. Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Abkühlen zu 1 Liter aufgefüllt. Aus dieser 0,100 m Lösung wurden verdünntere bereitet. Eine weitere Aluminiumlösung wurde durch Einwaage von Alaun p. a. hergestellt.

Tabelle 2. *Titration von Eisen*

ml 0,1 m Eisenlösung vorgelegt	ml 0,1 m Komplexon verbraucht	Differenz in ml
1,00	1,00	± 0,00
2,00	2,02	+ 0,02
	2,01	+ 0,01
2,25	2,26	+ 0,01
3,50	3,52	+ 0,02
8,00	8,00	± 0,00

Eisenstandardlösung. 39,214 g Mohrsches Salz p. a. wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure heiß oxydiert und nach dem Abkühlen zu 1 Liter aufgefüllt. Komplexometrische Titration mit Tiron und Salicylsäure ergaben übereinstimmende Titer mit der Berechnung aus der Einwaage.

Kupferkomplexonatlösung. Man titriert eine etwa 0,1 m Lösung von Kupfersulfat in ammoniakalischem Medium gegen Murexid[12] mit 0,1 m Komplexonlösung. Gemäß dieser Titration vermischt man äquivalente Mengen der beiden Lösungen in einer Tropfflasche. Die haltbare Lösung ist 0,05 m.

PAN-Indicator: 0,1%ige Lösung in Alkohol. Bromphenolblau: 0,1%ige Lösung in Alkohol. Ammoniumacetat: 10%ige Lösung in Wasser.

Eisessig.

Salicylsäure, fest.

Die Ca-, Mg-, Mn- und Ti-Lösungen waren etwa 0,1 m und aus p. a.-Präparaten hergestellt worden.

Titriert wurde aus 10 ml Büretten mit 1/50 Teilung.

Tab. 1 und 2 zeigen die Resultate an reinen Eisen- und Aluminiumlösungen. Die Genauigkeit liegt innerhalb der bei komplexometrischen Titrationen üblichen Grenzen von etwa ± 1—2 Tropfen.

Über die Bestimmungen der Summe Fe + Al in reinen Lösungen, sowie in Anwesenheit von Fremd-Ionen informieren Tab. 3 und 4 (S. 84).

Tabelle 3. *Titration der Summe Fe + Al im Mikromaßstab*

ml 0,01 m Fe gegeben	ml 0,01 m Al gegeben	Komplexon 0,02 m			Art und Menge (ml 0,1 m Lösung) an Fremdmetall
		berechnet	verbraucht	Diff.	
2,00	5,00	3,50	3,50	± 0,00	
			3,52	+ 0,02	
4,00	5,00	4,50	4,49	— 0,01	
7,00	5,00	6,00	5,98	— 0,02	
2,00	4,00	3,00	3,00	± 0,00	4 Ca
			3,02	+ 0,02	4 Ca 1 Mg
			3,00	± 0,00	2 Mn
			3,02	+ 0,02	5 Mn

Tabelle 4. *Titration von Makromengen Eisen + Aluminium*

ml 0,1 m Fe gegeben	ml 0,1 m Al gegeben	Komplexon 0,1 m			Art und Menge (ml 0,1 m Lösung) an Fremdmetall
		berechnet	verbraucht	Diff.	
2,00	4,00	6,00	5,99	— 0,01	
6,00	2,00	8,00	8,03	+ 0,03	
3,00	16,00	19,00	19,02	+ 0,02	
8,00	16,00	24,00	23,96	— 0,04	
0,00	7,00	7,00	6,96	— 0,04	2 Mn
2,00	5,00	7,00	6,98	— 0,02	50 Ca 30 Mg
2,00	7,00	9,00	8,99	— 0,01	5 Ti
			9,06	+ 0,06	0,1 Ti
2,00	14,00	16,00	15,95	— 0,05	10 Ca 15 Mg 2 Ti 0,5 Mn
3,00	7,23	10,23	10,26	+ 0,03	5 Mn 10 Ca
3,21	18,37	21,58	21,56	— 0,02	1 Mn 30 Ca
8,03	15,00	23,03	22,70	— 0,33	5 Ca 10 Mg
5,36	12,22	17,58	17,60	+ 0,02	0,2 Ti 30 Ca
0,00	0,00	0,00	0,03	+ 0,03	0,5 Ti

Die letzten 5 Analysen waren hinsichtlich Zusammensetzung und Gehalt dem Analysierenden völlig unbekannt.

Arbeitsvorschrift

Die stark säurehaltige Lösung wird mit etwas Ammoniak vorneutralisiert, ohne jedoch einen p_H-Wert von 0—1 zu überschreiten. Nun setzt man etwas Bromphenolblau zu und tropft 10%ige Ammoniumacetatlösung ein, bis sich die Farbe nach Graublau ändert. Dann fügt man rasch etwa 5 ml Eisessig zu. Man kontrolliert mit Indicatorpapier. Eine Korrektur durch Essigsäure oder Ammoniumacetat, um möglichst nahe an p_H 3 zu sein, erübrigt sich meistens. War genügend Eisen vorhanden, so ist Bromphenolblau unnötig und das recht plötzliche Braunfärben der Lösung durch Bildung des stark gefärbten Eisenacetatokomplexes kann zur Indication benutzt werden. Der Umschlag erfolgt allerdings schon unter p_H 3, so daß etwas mehr Ammoniumacetat zugetropft werden soll. Enthält die Lösung Eisen, so setzt man nun eine Spatelspitze voll Salicylsäure zu und titriert mit Komplexon langsam auf Gelb. Anschließend erhitzt man zum Sieden und setzt 1—2 Tropfen Kupferkomplexonat und genügend PAN-Indicatorlösung zu, um eine starke Violettfärbung zu

erzeugen*. Man titriert mit 0,01—0,1 m Komplexonmaßlösung unter gutem Rühren. Die Maßlösung wird erst ohne Farbänderung aufgenommen. Dann schlägt die Farbe nach Gelb um, das Rot kommt jedoch rasch wieder. Diese Wiederkehr der Rotfärbung wird nach weiteren Portionen Maßlösung immer schleppender, so daß man zuletzt nur tropfenweise verfahren kann. Man muß darauf achten, daß die Lösung immer nahe am Sieden ist, und erhitzt notfalls zwischendurch. Der Endpunkt ist erreicht, wenn auch nach einer Kochzeit von ½ min keine Umfärbung von gelb nach orangestichig erfolgt. Zur Sicherheit kocht man ganz zuletzt etwa 1 min, doch nur in sehr seltenen Fällen wird anschließend noch ½—1 Tropfen Maßlösung aufgenommen.

Zusammenfassung

Eisen und Aluminium, sowie die Summe beider lassen sich in stark essigsaurer, kochender Lösung direkt mit Komplexon titrieren. Als Indicator wird PAN in Gegenwart von etwas Kupferkomplexonat verwendet. Zur Einstellung des optimalen p_H-Wertes von etwa 3 ist nach besonderer Vorschrift zu verfahren, um die Bildung von nur sehr langsam reagierenden, höher hydratisierten Stufen des Aluminiums zu vermeiden. Die Bestimmung wird durch Ca, Mg, Mn und Ti nicht gestört. Die Genauigkeit ist bei Titrationen mit 0,01—0,1 m Komplexonlösungen bei sehr gutem Endpunkt $\pm$ 1—2 Tropfen Maßlösung.

Wir danken der Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz, für die Überlassung von Komplexonpräparaten auf das herzlichste.

Literatur

[1] Brosselt, C.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 910 (1952). — [2] Brown, E. G., u. T. J. Hayes: Anal. chim. Acta **9**, 6 (1953); vgl. diese Z. **143**, 211 (1954). — [3] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1954 (1955). — [4] Erdey, L., u. G. Rady: diese Z. **149**, 250 (1956). — [5] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 37; vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56). — [6] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2 (1956). — [7] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 770; Vortrag von H. A.: Mikrochemische Tagung, Wien 1955. — [8] Flaschka, H., u. W. Franschitz: diese Z. **144**, 421 (1955). — [9] Lydersen, D., u. O. Gjems: diese Z. **138**, 249 (1953). — [10] Milner, G. W. C., and J. L. Woodhead: Analyst (London) **79**, 363 (1954); vgl. diese Z. **144**, 213 (1955). — [11] Sajo, I.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **6**, 251 (1955); vgl. diese Z. **147**, 112 (1956). — [12] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke, 1955. — [13] Šir, Z., u. R. Přibil: Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 871 (1955); vgl. diese Z. **149**, 136 (1956). — [14] Theis, M.: diese Z. **144**, 106 (1954). — [15] Wänninen, E., u. A. Ringbom: Anal. chim. Acta **12**, 308 (1955); vgl. diese Z. **148**, 211 (1955/56). — [16] Wehber, P.: Metall **10**, 211 (1956).

Doz. Dr. H. Flaschka, National Research Council, Dokki, Cairo, Ägypten

* In Gegenwart von Eisen bildet sich wegen der gelben Farbe seines Komplexonates kein Violett, sondern nur ein blaustichiges bis orange Rot.

Aus dem Forschungslaboratorium der ONDAL GmbH., Hünfeld/Hessen
(Leiter: Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans Freytag)

Die Pyridinring-Spaltung als analytisches Prinzip*

Von
Hans Freytag

(Eingegangen am 27. Juni 1956)

Man macht von der Reaktionsfähigkeit des Pyridins (in Form seiner Pyridiniumsalze) zu präparativen Zwecken ausgiebigen Gebrauch, wie vor einiger Zeit F. Kröhnke[25] in einer Zusammenfassung seiner eigenen und fremder Arbeiten darlegte. Von den bekannt gewordenen Reaktionen eignen sich sicherlich manche zu analytischer Nutzung. Erschwerend jedoch ist, daß die erforderlichen Reaktionsbedingungen hierzu im allgemeinen nicht gerade einfach sind. Eine *systematische* Untersuchung in dieser Richtung wäre aber erwünscht und lohnend. Einfacher hingegen für eine *analytische Verwertung* ist die für Synthesen ebenfalls Bedeutung besitzende *Spaltung des Pyridinrings.*

Die nach der Beobachtung von E. Wedekind[37] über die Reaktion des Pyridins mit 2,4,6-Trinitro-l-chlorbenzol von Th. Zincke u. Mitarb.[39] aufgenommenen Untersuchungen über die Spaltung von 2,4-Dinitrophenylpyridiniumchlorid dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Zum Nachweis des Pyridins genügt das 2,4-Dinitroanil, das in Natriumcarbonatlösung als rotes Natriumsalz vorliegt. Weiteres analytisches Merkmal kann das Produkt der Umsetzung des ursprünglich vorhandenen Pyridiniumchlorids mit einem primären oder sekundären aromatischen Amin sein; mit z. B. Anilin also das Glutacondialdehyd-dianil, mit N-Methylanilin das Glutacondialdehyd-di-(N-methylanilid). Aus deren Verhalten ließe sich wahrscheinlich — was bisher noch nicht geschah — eine weitere analytische Verfeinerung ableiten. Das Dianilid ist nämlich mit Essigsäureanhydrid in 5-(Phenyl-acetyl-amino)-pentadien-(2,4)-al-(1) überführbar, aus dem die Acetylgruppe mit alkoholischer Lauge abgespalten wird (Zincke[38]). Aus dem mit N-Methylanilin gewonnenen Pentamethinfarbstoff spaltet wäßrig-alkoholische Natriumcarbonatlösung ein Molekül N-Methylanilin ab. Man könnte also daran denken, auch die so entstandene Aldehydgruppe zur näheren Charakteristik zu verwenden [Glutacondialdehyd-mono-(2,4-dinitroanil) oder Glutacondialdehyd-mono-(N-methylanil)] besonders dann, wenn es sich um die Unterscheidung von Pyridinhomologen oder -derivaten handeln sollte und die von beiden erhaltenen Pentamethinfarbstoffe sich zunächst nur wenig unterscheiden würden. Es ist für eventuelle spätere Entwicklungen hier zu vermerken, daß die salzsauren Farbstoffe mit Phenylhydrazin zu reagieren vermögen und das Hydrazon am Lichte sich unter Braunfärbung zersetzt (Zincke[38]).

Die von W. König[21] entdeckte Spaltung mit Bromcyan führt über N-Cyanpyridiniumbromid bekanntlich ebenfalls zu den Pentamethinfarbstoffen, in letzter

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

Zeit besonders von M. Strell u. Mitarb.[32] studiert. Die Pyridinspaltung mit Natriumhydrogensulfit, von H. Th. Bucherer u. J. Schenkel[4] beobachtet, eignet sich wohl kaum zu analytischen Zwecken. Die Entstehung des Natriumsalzes des Trioxypiperidin-trischwefligsäureesters wird nur durch langdauerndes Kochen mit relativ großen Hydrogensulfitmengen erzielt und die dann durch Lauge bewirkte Bildung des Glutacondialdehydenolats könnte bestenfalls zur Herstellung eines Reagenses führen. Hierfür gibt es aber einfachere und bessere Verfahren.

Von F. Reitzenstein u. W. Breuning[29] stammt die Feststellung der Pyridinspaltung durch Säureimidchloride. Mit z. B. Di-o-tolyloxalimidchlorid verläuft sie über Di-o-tolyloxalmonimidchlorid-pyridiniumchlorid. Diphenylcarbaminsäurechlorid verhält sich nach J. Herzog u. K. Budy[20] ähnlich; es bildet mit Pyridin Diphenylcarbaminpyridiniumchlorid, das mit Lauge das Diphenylharnstoffderivat $(C_6H_5)_2$ N.CO.N:CH.CH:CH.CH:CH.OH liefert.

Eine heute zur Bestimmung von halogenhaltigen Verbindungen eine bedeutende Rolle spielende Pyridinspaltung wurde von K. Fujiwara[16] empfohlen und sehr viel später von K. H. Ross[30] beschrieben. Danach liefern alle Verbindungen der allgemeinen Formel R.C.Hal_3 mit Pyridin und Natronlauge eine Rotfärbung, die Grundlage einer photocolorimetrischen Bestimmung sein kann. Diese Reaktion wird aber von eigentlich allen Verbindungen gegeben, die ein Halogen entsprechend gebunden enthalten, z. B. von Mono- und Dichloressigsäure, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Glykolchlorhydrin usw. Die gleiche Reaktion beobachtete A. Treibs[33], dem die Feststellungen der vorerwähnten Autoren nicht bekannt waren. Er interpretierte jedoch die Spaltung als $C_5H_5N + CHCl_3 + 5NaOH \rightarrow C_5H_5O_2Na + NaCN + 3NaCl + 3H_2O$ und erkannte als Zerfallsprodukt β-Vinylacrylsäure. Dabei ist zu bedenken, daß 1 Monat lang die Reaktionskomponenten aufeinander wirkten. Wir fanden[12] seinerzeit, daß man mit Säure und einem primären aromatischen Amin sofort nach der Rotfärbung des Chloroforms den entsprechenden Pentamethinfarbstoff erhält. Die starken Rotviolettfärbungen der alkalischen Lösungen haben sehr wahrscheinlich ihre Ursache in einer tautomeren Form des Natriumenolats des Glutacondialdehyds, worauf noch weiter unten zurückgekommen wird. Es hat den Anschein, als würden, besonders bei längerer Einwirkung, die Umsetzungen weiter verlaufen und Nebenreaktionen überwiegen. Übrigens ist die Summenformel für das Natriumenolat die gleiche wie für das Natrium-β-Vinyl-acrylat. E. F. G. Herington[19] empfiehlt Nachweis von Pyridinbasen mit Chloroform und Phenolen, vor allem von 4-Methylpyridin. Zur Durchführung der Reaktion ist noch Natriumäthylat erforderlich. Es liegt sonach das gleiche System vor, das Fujiwara[16], Ross[30] und Treibs[33] untersucht haben, d. h. Spaltung des Pyridins zum Glutacondialdehyd-Derivat oder Natriumenolat und vermutlich dessen Kondensation mit Phenol. 2-Methylpyridin und 2,6-Dimethylpyridin reagieren nämlich praktisch überhaupt nicht, 3-Methylpyridin nur schwach. Das rührt daher, daß die 2- und 6-Stellungen des Pyridins, die bei Spaltung die Aldehyd- bzw. Enol-Gruppe tragen, mit negativen Gruppen besetzt sind, und nicht oder nur schwer reagieren können. Ähnliches Verhalten in dieser Beziehung fanden wir bei der photochemischen Spaltung[15]. Auch hier bieten sich bearbeitungswürdige analytische Aussichten (vgl. hierzu etwa E. Asmus u. H.-F. Kurandt[1]). Von Monochloressigsäure ist es bekannt, daß sie sich mit Pyridin zu Pyridinbetainhydrochlorid vereinigt[28]. Nach E. Wedekind[36] bildet sich ein quartäres Additionsprodukt. Bei der Spaltung mit Natronlauge und nach dem Ansäuern entsteht aus ihm Glutacondialdehyd, ob tatsächlich auch Aminoessigsäure, sei noch dahingestellt. In Fällen, in denen eines der (faßbaren und in genügender Menge entstehenden) Spaltungsprodukte besonders charakteristisch wäre, ergäbe sich eine weitere analytische Möglichkeit.

In diesem Zusammenhang darf daher vielleicht behauptet werden, daß auch die *Pyridinbetaine* spaltbar sind und so nachgewiesen werden könnten. So berichtete nämlich A. Hantzsch[18], daß sich Nicotinsäuremethylbetain beim Kochen mit Kalilauge oder Bariumhydroxydlösung unter Braunfärbung und Bildung von Methylamin zersetzt. In der alkalischen Lösung fand er eine „Säure", in Wasser leicht löslich, kaum löslich in Äther, leicht lösliche amorphe Salze bildend und Silberlösung fast sofort reduzierend. Hantzsch hatte offenbar, schon damals, eine Pyridinkernspaltung durchgeführt, wie sich aus der Reaktionsgleichung (1 Mol Nicotinsäuremethylbetain + 2 Mol NaOH) ergibt, und vielleicht das Di-Natriumsalz des Glutacondialdehyd-β-carbonsäure-enolats in der Hand gehabt.

Zunächst war man der Ansicht, daß Säurechloride sich nicht zu Pyridiniumsalzen an Pyridin anlagern können, wie E. Wedekind[36] ausführte, doch zitierte er Minunni, der ein solches annahm. Die gleiche Meinung vertrat A. Reissert[27], obwohl er bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Kaliumcyanid Dunkelfärbung des Pyridins erhielt. Vielleicht war dies eine Folge der Einwirkung von Chlorcyan (vgl. König[21]). W. König u. R. Bayer[22] teilten mit, daß die drei Nitrobenzoylchloride mit Pyridin nicht reagieren würden. Auch E. Gebauer-Fülnegg u. F. Riesenfeld[17] heben in ihrer Arbeit über Einwirkung von Arylsulfochloriden auf Pyridin, die eine im Licht rasch verblassende Rot- bis Blauviolett-Färbung nach Zugabe von Lauge auf deren Pyridiniumsalz erhielten (und darauf einen Nachweis von Pyridin aufbauten) hervor, daß Benzoyl- und Benzylchlorid unter gleichen Bedingungen keine Färbung geben. Obwohl sie E. Vongerichten[35] zitierten und die Arbeiten von Zincke u. König längst bekannt waren, versuchten sie nicht die Reaktion mit einem primären aromatischen Amin in saurer Lösung. Vor längerer Zeit konnten wir[12] zeigen, daß Benzoylchlorid mit Lauge offenkundig Pyridin doch spaltet, denn in saurer Lösung liefert es einen entsprechenden Pentamethinfarbstoff. Benzoylchlorid bildet daher — als erste Voraussetzung der Pyridinspaltung — sicherlich das N-Benzoyl-pyridiniumchlorid und unterscheidet sich prinzipiell nicht im geringsten von anderen Säurechloriden. Bezüglich des Benzylchlorids erscheint die Feststellung von Gebauer-Fülnegg u. Riesenfeld ganz unverständlich, denn z. B. Benzylbromid liefert sowohl leicht Benzyl-pyridiniumbromid, als auch (dieses) eine starke Grünfärbung mit Lauge (siehe Versuchsteil). Sh. Sakamoto*[31] beobachtete, daß o-Nitrobenzolsulfochlorid in alkoholischer Lösung bei Zugabe zu wäßriger Pyridinlösung ohne Erwärmung sich tief purpurrot färbt, wenn 10%ige Natronlauge zugefügt wird. In sehr verdünnten Lösungen genügt leichtes Erwärmen. Es ist dies ein Beispiel für milde Reaktionsbedingungen bei Wahl eines geeigneten Spaltungsmittels.

F. Reitzenstein u. W. Breuning[29] hatten bereits anorganische, zur Pyridinspaltung befähigte Halogenverbindungen (Phosphorpentachlorid und Chlor selbst) angegeben und König u. Bayer[22] erweiterten noch diese Reihe (auf z. B. Thiophosgen, Phosgen, Phosphorsulfochlorid, Phosphoroxychlorid) unter gleichzeitigem Hinweis auf wirkungslose organische Verbindungen (vgl. oben). Es blieb P. Baumgarten[2] vorbehalten, die Spaltung des Pyridins mit Chlorsulfonsäureäthylester und Sulfurylchlorid klarzulegen und erstmals auch das Natriumenolat des Glutacondialdehyds zu synthetisieren. Diese Umsetzungen besitzen insofern Bedeutung, als sie eine verhältnismäßig bequeme Darstellung des Natriumenolats als Reagens ermöglichen und auch zum Nachweis von Pyridin und mancher seiner Derivate geeignet sein dürften, wie dies von F. Feigl u. V. Anger[5] mit Thionylchlorid (das König u. Bayer[22] als nicht mit Pyridin reaktionsfähig angaben, wogegen es nach E. Koenigs

* Herrn Sh. Sakamoto danken wir verbindlichst für die freundliche Überlassung einer englischen Übersetzung seiner (japanisch gedruckten) Arbeit.

u. H. Greiner[24] Pyridin zu 4-Pyridyl-pyridiniumchlorid umsetzt) für einen eleganten Pyridinnachweis schon ausgeführt worden ist.

F. Kröhnke[25] beschrieb eine Zincke-Aufspaltung von N-[α-(p'-Nitrophenyl-)-o-nitrostyryl]-pyridiniumbromid zum Piperidid des Glutaconaldehyds, die wegen der Wirkung einer aliphatischen Doppelbindung bemerkenswert ist. Interessant ist schließlich die Pyridinspaltung beim Erwärmen mit hochsulfonierten Ölen und Natronlauge, die wir vor Jahren gefunden haben[9]. Es kann kaum noch bezweifelt werden, daß intermediär eine Anlagerung der sulfonierten Kohlenstoffkette an das Pyridin erfolgt, als Voraussetzung der Spaltung. Zur Erklärung etwa die Befunde von Bucherer u. Schenkel[4] heranzuziehen, erscheint zu gewagt. Man kann danach offenbar — die damalige Formulierung muß richtiggestellt werden — unmittelbar an einer aliphatischen Kette gebundene Sulfogruppen (echte C-Sulfonsäuren) nachweisen, denn Fettalkoholsulfate (Ester) liefern diese Reaktion nicht. Wir geben in dieser Arbeit, um nochmals auf diese Möglichkeit hinzuweisen, eine genauere Arbeitsvorschrift, und heben die Notwendigkeit einer systematischen Erforschung dieser Reaktion hervor, wozu wir aus äußeren Gründen nicht in der Lage sind.

P. Pfeiffer u. E. Endres[26] fanden eine Pyridinspaltung mit Säurechloriden, bei der keine basischen Substanzen angewendet werden müssen. Sie führen an, daß Zincke[38] sowie König u. Bayer[22] Acetylchlorid, Benzoylchlorid bzw. p-Nitrobenzoylchlorid und Oxalylchlorid vergeblich zur Pyridinspaltung heranzogen, und betonen, daß bis zu ihren Versuchen es nicht möglich gewesen ist, den Pyridinring ohne alkalische Verbindungen aufzuspalten. Bezüglich des Benzoylchlorids verweisen wir auf eigene frühere Befunde[12]. Wir konnten auch die spaltende Wirkung von Chloramin nachweisen[9] und vor kurzem zeigen[11], daß hierzu sogar Polyvinylpolymere (in Gegenwart von Laugen) befähigt sind. Außerdem ist uns eine besonders „reine" Pyridinspaltung vor etwa 25 Jahren gelungen[15]. Als „reine" Spaltung sei sie gekennzeichnet, weil keine basische Substanz hierzu notwendig ist, sondern nur UV-Strahlung (besonders von 254 und 265 mμ), Wasser und Sauerstoff.

Die Ergebnisse von Pfeiffer u. Endres[26] dürften deshalb analytisch bedeutungsvoll sein, weil unter ihren Versuchsbedingungen Verbindungen mit reaktiven Methylengruppen nachgewiesen werden können. Man bringt so Pyridin, Säurechlorid oder 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol mit der zu prüfenden CH_2-aktiven Verbindung zur Reaktion. Eine analytische Technik wäre noch auszuarbeiten, da nur die präparativen Vorschriften mitgeteilt wurden. Der Nachweis solcher CH_2-Gruppen scheint mit Pyridinringspaltprodukten nicht immer möglich zu sein. Dimedon, 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon[8], Indol[15] sowie Barbitur- und Thiobarbitursäure[10] konnten wir zwar auf dem Wege der Pyridinspaltung nachweisen; doch zeigen wir gerade in dieser Arbeit, daß zwar — erwartungsgemäß — Pyrrol ebenfalls mit dem photochemisch gespaltenen Pyridin kondensierbar infolge seiner reaktiven CH_2-Gruppe und damit nachweisbar ist, doch finden wir bei den einander recht ähnlichen Verbindungen Rhodanin, Pseudothiodantoin und Senfölessigsäure abweichendes Verhalten.

Vergleicht man sämtliche bekannt gewordenen Pyridinringspaltungen, so ergibt sich als erste Stufe stets die, eventuell intermediäre, aber zwingend zu folgernde, Bildung quartärer Pyridiniumsalze. Man müßte daher zur Weiterentwicklung der auf der Pyridinspaltung beruhenden analytischen Verfahren dem Reaktionsmilieu Aufmerksamkeit zuwenden, da ein Einfluß zu erwarten wäre. Ist doch die Reaktionsgeschwindigkeit von Pyridin mit den Spaltmitteln, die Bildung der Pyridiniumsalze also, nach Untersuchungen von B. Tronow u. A. Gerschewitsch[34] in gewissem Ausmaß zu steuern, etwa nach der von ihnen gefundenen Regel, daß z. B. das Benzylpyridiniumchlorid in reaktionsverzögernden Lösungsmitteln ausfällt, in

reaktionsbeschleunigenden gelöst bleibt. So soll Formamid die Reaktion mit Benzylchlorid beschleunigen.

Was nun die photochemische Pyridinkernspaltung anbetrifft, so bietet sie einige analytische Vorteile. Sie ist, wie schon erwähnt, eine „reine" Spaltung, das Reaktionsprodukt (früher einfach „Photopyridin" genannt) kann entweder sofort, d. h. während seiner Entstehung mit der beigefügten nachzuweisenden Substanz reagieren[8, 10] (photoanalytischer Nachweis) oder nach dem Antüpfeln des Reagenspapiers mit der Prüflösung in entsprechendem sauren Milieu zur Reaktion gebracht werden; dies etwa im Falle primärer aromatischer Amine[15, 13] oder zum Nachweis von Pyrrol in dieser Arbeit. Auch Natron- und Kalilauge lassen sich an einem photochemisch hergestellten Reagenspapier bequem durch Rotviolettfärbung neben Natriumcarbonat in Lösungen[13], aber auch, wie wir nun feststellten, ebenso neben Mono-, Di- und Triäthanolamin nachweisen. Die letzte organische Base gibt nur eine der Laugenfärbung ähnliche, jedoch rasch verschwindende Rotviolettverfärbung, die nur in Gegenwart von Laugen bestehen bleibt, mit Säure nach Grünlichgrau umschlägt und mit gleicher Lauge wiederkehrt. Wir haben diese Erscheinung seinerzeit[13] in Anlehnung an die Darlegungen von P. Baumgarten[2] und W. König[21] mit der Entstehung von α-Pyranol bzw. den entsprechenden Salzen gedeutet. Allerdings zeigt das sonst manche Vorteile bietende photochemisch hergestellte Reagenspapier keine große Beständigkeit und man wird in gewissen Fällen, wie F. Feigl[5] vorschlägt, als Reagens (auch in Reagenspapierform) dann das Natrium-glutacondialdehyd-enolat nach Baumgarten[2] bzw. 4-Pyridyl-pyridiniumchlorid nach Koenigs u. Greiner[24] benutzen.

Der Reaktionsmechanismus der photochemischen Pyridinspaltung wurde schon zu deuten versucht[15]. Es ist aber nur eine unbewiesene Annahme, daß diese Spaltung über Pyridin-N-peroxyd-hydrat verläuft. Jedenfalls besteht eine gewisse Analogie zu den übrigen Pyridinspaltungen insofern, als eine Quaternisierung des Pyridins in erster Stufe (intermediär) stattfinden und die Pseudobase eine Rolle spielen dürfte. Man könnte sich ein mit einem weiteren Molekül Wasser sich umsetzendes Pyridiniumhydroxyd vorstellen. Heute möchten wir, vorbehaltlich gesonderter Untersuchungen, fast dazu neigen, daß diese Spaltung über ein 4-Pyridylpyridiniumdihydroxyd verläuft und in nächster Stufe 5-(Pyridyl-amino)-pentadien-(2,4)-al-(l) entsteht. Dafür spricht das Auftreten der charakteristischen Färbungen mit Barbitursäure und 2-Thiobarbitursäure[10] schon während der Bestrahlung (Kondensation der vorhandenen einen Aldehydgruppe) oder die Notwendigkeit, zur Herbeiführung mancher Reaktionen starke Säure anzuwenden oder, wie hier erstmals gezeigt wird, vorher das Reagenspapier mit Lauge und anschließend mit Säure zu tüpfeln. Gleichzeitig entstehendes 4-Aminopyridin würde nicht wie ein aromatisches Amin (F. Feigl) reagieren und könnte daher nicht stören. Die vorerwähnte Verbindung wäre unseres Erachtens auch nicht wegen der von uns[15, 14] beobachteten Rückbildung zu Pyridin durch langwellige Strahlung undenkbar. Das Verhalten des „Photopyridins" (auf Papier) gegenüber Natrium-1,2-Naphthochinon-4-sulfonat (Folinsches Reagens) legt solche Überlegungen nahe[6].

Eine Grundlage zu Nachweis oder Bestimmung von Chinonen könnte ihr von E. Koenigs u. H. Greiner[23] beobachtetes Verhalten Pyridin gegenüber sein. Man erhält nämlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyridin und Chinon nach Abscheidung von Hydrochinondibenzoesäureester, Alkalizugabe und Entfernung des Pyridins Hydrochinonpyridiniumchlorid, durch Einengen von 1,4-Naphthochinon und Pyridin in Methanol nach Zusatz konz. Salzsäure 1,4-Dioxynaphthalinpyridiniumchlorid. Dieses liefert mit Anilin erhitzt infolge Pyridinringspaltung Glutacondialdehyd-dianil bzw. ein entsprechendes Naphthalinderivat. Hydrochinon-pyridiniumchlorid reagiert hingegen überhaupt nicht mit Anilin.

Die Pyridinspaltung ermöglicht, wie erwähnt, den Nachweis langkettiger Alkylpyridiniumhalogenide[9]. F. Feigl[7] hatte bereits ein Verfahren mitgeteilt, nach dem tertiäre Basen zuerst quaternisiert und dann zur Reaktion mit Natrium-1,2-Naphthochinon-4-sulfonat gebracht werden. Darauf baute E. G. Brown[3] den Nachweis dieser Verbindungen zur Unterscheidung von quartären Ammoniumsalzen auf. Ganz eindeutig ist dieser Nachweis nicht, weil auch z. B. quartäre Chinoliniumsalze gleiche oder ähnliche Reaktionen geben. Wir halten daher unser Verfahren, insbesondere nach der hier neu mitgeteilten Vorschrift für spezifischer, wenn auch die Empfindlichkeit geringer ist. In diesem Zusammenhang interessiert endlich eine Arbeit von E. Kahane u. O. Sackur[20]. Sie behandelten N-alkylierte Pyridine mit starker Lauge und $KMnO_4$-Lösung. Es sollen hierbei Glutacondialdehyd bzw. — was verständlich ist —, dessen Oxydationsprodukte entstehen. Durch die Aufspaltung des Pyridinrings wird die Bestimmung infolge Ermittlung des freigewordenen Amins ermöglicht. Vorangehende quantitative Aufspaltung überhaupt könnte wahrscheinlich die Kjeldahlisierung von Pyridinabkömmlingen wesentlich erleichtern.

Aus der gebotenen Übersicht der einschlägigen Literatur ergeben sich nicht nur für die vorliegende Arbeit nachstehende analytische Möglichkeiten der Pyridinring-Spaltung:

I. Nachweis von Pyridin und Derivaten. Man behandelt Pyridin oder Derivate respektive Homologe mit UV-Strahlung oder einem Spaltungsmittel (+ eventuell Lauge) und primärem aromatischen Amin (oder einer anderen reaktionsfähigen Verbindung): Bei Verwendung jeweils eines Spaltungsmittels und jeweils eines Amins ist eine Unterscheidung der Pyridine gewährleistet. Beispiele: Pyridin, Homologe.

II. Nachweis reaktiver CH_2- und NH_2-Gruppen Man versetzt das Pyridinspaltungsprodukt (photochemisch oder nur chemisch gewonnen) mit der zu prüfenden Verbindung (mit oder ohne Säure bzw. Lauge), da die Prüflinge Unterschiede zeigen. Beispiele: Barbitursäure, primäre aromatische Amine, Dimedon, Pyrrol usw.

III. Nachweise bestimmter spaltender Mittel nach folgendem Vorgang: (Spaltungsmittel) + Pyridin + Lauge + Säure + primäres aromatisches Amin. Das Spaltprodukt selbst (vielleicht Derivat des Natriumsalzes von α-Pyranol) kann schon benutzt werden. Beispiele: Sulfonierte Öle (Typ Türkischrotöl) Halogenessigsäuren, Chloroform.

IV. Nachweis von Pyridiniumsalzen. (Pyridiniumverbindung, auch Pyridinbetaine) + Alkali + Säure + primäres aromatisches Amin. Unterscheidung von quartären Ammoniumverbindungen und anderen quartären Salzen tertiärer Basen. Beispiele: Benzylpyridiniumbromid, Laurylpyridiniumchlorid.

V. Nachweis mittels besonderer Spaltprodukte, a) durch weitere Umsetzungen des Zincke-Aldehyds, b) durch Umlagerungen des Photospaltprodukts, Beispiele: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, c) durch Produkte anderer spezieller Spaltungen, z. B. Glutacondialdehyd-piperidid oder 5-(Diphenylcarbamin)-(2,4)-al-(1).

Versuchsteil

1. Reagentien. Pyridin (E. Merck; zur Papierchromatographie); Laugen (p. a., Merck); Säuren (p. a., Merck); Amylalkohol (p. a., Merck); Methanol (p. a., Merck); β-Naphthylamin (p. a., Merck); Pyrrol (reinst, Merck, vor Gebrauch frisch i. V. destilliert); Senfölessigsäure*; Rhodanin*; Pseudothiohydantoin*; Nicotinsäureamid (DAB VI, Merck); Benzylpyridiniumbromid*; Laurylpyridiniumchlorid (2 Handelsprodukte); α-Stearylamid-pyridiniumbromid*; Monochloressigsäure (techn. und durch Destillation gereinigt); Dichloressigsäure (95%ig, Riedel-de Haën); Trichloressigsäure (p. a., Merck); sulfonierte Öle (Handelsprodukte, z. B. Prästabitöl).

2. Bestrahlung. Hanauer Analysenquarzlampe. UV-Darstellung des Reagenspapiers mit Pyridin bereits mehrfach beschrieben[10].

3. Arbeitsweisen. a) Nachweis von Pyrrol: Diese Base besitzt bekanntlich infolge der Beweglichkeit des NH-Wasserstoffs die Möglichkeit, zwei Formen mit reaktiver CH_2-Gruppe auszubilden. Es ist daher zu erwarten, daß Pyrrol mit Glutacondialdehyd zu einem Pentamethinfarbstoff sich kondensiert. Die gemeinsame UV-Bestrahlung wie bei Barbitursäure und 2-Thiobarbitursäure führt zu keinem Erfolg, so daß ein direkter photoanalytischer Nachweis nicht möglich erscheint, abgesehen davon, daß Pyrrol ebenfalls photochemische Veränderungen erfährt. Tüpfelt man hingegen eine methanolische Pyrrollösung auf ein Papier, beladen mit dem photochemischen Spaltprodukt, und hinterher sofort mit Salzsäure (1:1), so entsteht augenblicklich ein kräftiger *ultramarinblauer* Fleck, der beim Antüpfeln mit verdünnter Lauge nach *Bräunlichrot* umschlägt. Mit Säure kehrt die ursprüngliche Färbung wieder zurück.

Auf diese Weise sind 0,7 μg Pyrrol/0,01 ml methanolische Lösung einwandfrei erkennbar. Blindprobe ist zweckmäßig.

*b) Nachweis von Senfölessigsäure.*** Man trägt auf Filtrierpapier (zweckmäßig Tüpfelkarton von Schl. & Sch.) je 0,02 ml 2 m Pyridinlösung und die zu prüfende Senfölessigsäurelösung, beide in Methanol, gemeinsam auf und UV-bestrahlt sofort. Nach 10–15 min erscheint der Tüpfel milchkaffeebraun. Nun tüpfelt man ihn mit 0,02 ml 0,1 n Natronlauge, nach etwa 1 min die gleiche Stelle mit 0,02 ml 0,1 n Salzsäure. Die Salzsäure bewirkt deutliche *Violettbraunfärbung*. Den gleichen Vorgang kann man wiederholen. Die bekannte Fliederfarbe, die mit Lauge allein auftritt, ist an dem in Gegenwart von Senfölessigsäure entstandenen Fleck weniger deutlich als bei der Kontrolle, bei der mit Säure allein Umschlag nach schmutzigem Graugrün erfolgt. Der Fleck des bestrahlten Pyridin-Senfölessigsäuregemisches weist beim Betüpfeln mit Säure allein Umschlag nach Blaugrün auf. Es empfiehlt sich, stets diese „Blindproben" auszuführen. Tüpfelt man mit der Prüflösung auf den Photopyridinfleck, so treten neben einer geringen Aufhellung durch diese Lösung und die bekannten Umschläge mit Lauge und Säure keine anderen Färbungen auf, auch kein Violettbraun. Wegen der aktiven CH_2-Gruppe wäre aber eine Reaktion zu erwarten. Selbst eine Lösung von Na-Glutacondialdehyd-enolat zeigt keine Färbung. Es bleibt daher nur die Vermutung übrig, daß die CH_2-Gruppe in diesem Falle nicht reaktionsfähig und eine Reaktion erst mit einem (unbekannten) Photoprodukt der Senfölessigsäure möglich ist.

Es sind 234 μg Senfölessigsäure/0,02 ml methanolischer Lösung erfaßbar. Der Nachweis ist sonach recht unempfindlich, gestattet aber eine Unterscheidung von Pseudothiohydantoin und Rhodanin.

* Diese Verbindungen wurden nach geläufigen Arbeitsvorschriften hergestellt.

** Zugleich IV. Mitt. der Reihe „Anwendung der 'Künstlichen Höhensonne — Original Hanau' in der qualitativen Analyse".

c) Nachweis von Rhodanin. Hier verfährt man ähnlich wie unter b), nur mit dem Unterschied, daß man nicht gemeinsam bestrahlt. Frisch hergestelltes Photopyridinpapier betüpfelt man mit 0,02 ml der methanolischen Rhodaninlösung und einen anderen Teil des gleichen Papiers mit ebensoviel Methanol. Nach etwa 0,5 min betüpfelt man die gleichen Stellen mit etwa 15%iger Natronlauge. Während die Blindprobe die gewohnte Fliederfärbung aufweist, die sehr beständig ist, zeigt der Laugentüpfel auf dem Rhodaninfleck nur eine Andeutung der Fliederfärbung, die rasch in ein *deutliches Braun bis Braunviolett und Schmutzigbraunviolett* übergeht. Betüpfelt man die Laugenflecke mit 1:1 verdünnter Salzsäure, so schlägt die Färbung des Prüftüpfels nach einem *schmutzigen Grün* um, die Fliederfärbung der Kontrolle jedoch nach einem schmutzigen Blaugrau. Der Unterschied ist deutlich. Blindprobe ist immer erforderlich.

Man kann so 26,6 μg/0,02 ml erfassen. Dieser Nachweis dürfte sich vor allem zur Unterscheidung von Senfölessigsäure und Pseudothiohydantoin, mit dem keine irgendwie geartete Reaktion gefunden wurde, eignen. Sie ist empfindlicher als der photoanalytische Nachweis der Senfölessigsäure. Das Zustandekommen der Reaktion — erst unter Einwirkung der Lauge — deutet darauf hin, daß vielleicht die die Färbung bedingende Reaktion *nach völliger Spaltung* des Pyridin-Photoprodukts eintritt. Aussagen lassen sich darüber noch nicht machen.

d) Nachweis von hochsulfonierten Ölen. Man gibt in ein kleines, langhalsiges Kölbchen (etwa ein 10 ml-Meßkölbchen) 0,2 ml einer wäßrigen oder methanolischen Lösung von z. B. Prästabitöl (1 g in 100 ml), 1 ml Pyridin und 1 ml 30 Gew.-%iger Natronlauge. Hierauf kocht man das Gemisch auf dem Sandbad (Eisentiegel mit Sand gefüllt und auf dem Drahtnetz erhitzt), bis es trüb geworden ist. Nach dem Auskühlen spült man mit Amylalkohol in ein Reagensglas und versetzt mit Wasser bis zur möglichst klaren Abscheidung der Amylalkoholschicht. Dann fügt man eine Spatelspitze β-Naphthylamin hinzu und vorsichtig konz. bzw. wenig verdünnte Salzsäure, bis in der wäßrigen Phase Salz ausfällt. Man schüttelt, gibt noch Wasser bis zum Klarwerden der unteren Schicht hinzu und beobachtet die Färbung des Amylalkohols. Rotfärbung bedeutet Vorliegen sulfonierten Öles. Zur Sicherstellung des Befundes pipettiert man einen Teil der amylalkoholischen Farbstofflösung in ein anderes Reagensglas und schüttelt mit Lauge: Gelbfärbung (Farbbase) und Wiederkehr der ursprünglichen, oft noch vertieften, Rotfärbung nach Zusatz von Säure und erneutem Schütteln sind endgültig beweisend.

2 mg in 0,2 ml wäßriger Lösung oder in Substanz sind an der Rosafärbung des Amylalkohols gegen Kontrolle (gleiche Menge Wasser + Pyridin + Lauge gekocht) zu erkennen.

An Stelle von β-Naphthylamin kann auch eine Lösung von 1 g Pyrrol in 100 ml Amylalkohol benutzt werden (nicht älter als 2 Tage). Die nach dem Ansäuern zu beobachtende Färbung ist grün (Mischfarbe vermutlich von blau und gelbgefärbten anderen Reaktionsprodukten herrührend).

Mit Dodecylalkoholsulfat oder anderen Fettalkoholsulfaten, wie sie zu (anionaktiven) Waschmitteln gebraucht werden, erhält man die Reaktion nicht.

e) Nachweis von Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Die Empfindlichkeit ihres Nachweises nimmt deutlich mit dem Chlorgehalt zu.

0,1 ml der zu prüfenden Lösung, die sich in einem 70 × 5 mm Reagensgläschen befindet, versetzt man mit 0,1 ml Pyridin und dann mit 1 ml 8 n Natronlauge. Man erhitzt im siedenden Wasserbad. Es tritt hierbei — bei Trichloressigsäure schon bei Raumtemperatur — Rotfärbung der Pyridinschicht auf (Na-α-Pyranolat?). Nach dem Auskühlen überträgt man das Reaktionsgemisch in ein normales Reagensglas, überschichtet mit 1—3 ml Amylalkohol und schüttelt kurz durch. Der Amylalkohol färbt sich rot oder rötlich (rosa). Hierauf fügt man eine kleine Spatelspitze

β-Naphthylamin zu und säuert vorsichtig mit Salzsäure an. Die Rotfärbung der Amylalkoholschicht geht in eine andere Rotfärbung über; diese liefert mit Lauge Umschlag nach Gelb, mit Säure kehrt das ursprüngliche Rot wieder, zum Unterschied zu der zuerst entstehenden Rotfärbung, die mit Säure sich über gelbgrün entfärbt.

Man erfaßt mit Sicherheit

$ClCH_2 \cdot COOH$	930 μg/0,1 ml
$Cl_2CH \cdot COOH$	129 μg/0,1 ml
$Cl_3C \cdot COOH$	0,02 μg/0,1 ml

in wäßriger Lösung durch Reaktion mit β-Naphthylamin und Säure. Die mit Lauge *allein* auftretende Färbung ist in den ersten beiden Fällen äußerst gering. Im Falle der Trichloressigsäure ist sie bei etwa 2 μg/0,1 ml nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen. Blindproben sind stets auszuführen. Verwendung von Pyrrol anstatt β-Naphthylamin bringt keine Empfindlichkeitssteigerung. Die blaugrüne Färbung ist in starker Verdünnung nur schlecht zu sehen.

f) Beispiele zum Nachweis von N-Alkylpyridiniumsalzen. Man verfährt, wie unter d) angegeben.

Benzylpyridiniumbromid. Das Reaktionsgemisch von etwa 0,1 g—0,01 g Substanz mit 0,1 ml 30%iger Natronlauge erscheint zunächst Rotbraun. Nach dem Erhitzen ist es aber *chlorophyllgrün* gefärbt. Die Färbung geht in den Amylalkohol über. Mit Salzsäure erfolgt Umschlag nach Rot, mit Lauge kehrt das Grün aber *nicht* mehr zurück. Es entsteht vielmehr eine braungelbe, schmutzig-grünliche Färbung. Mit β-Naphthylamin und Säure tritt sofort die übliche, alkaliempfindliche Rotfärbung auf.

Laurylpyridiniumchlorid (2 techn. Produkte). Das Reaktionsgemisch ist nicht auffallend gefärbt, sondern eher von schmutzigem Rotbraun. Die Amylalkoholschicht färbt sich nach Zusatz von β-Naphthylamin und Säure stets Rot.

α-Stearamid-pyridiniumbromid. Ausführung wie vor. In manchen Fällen, auch früher, beobachteten wir Entweichen von Pyridin aus dem Reaktionsgemisch beim Erhitzen. Man kann es aber „abfangen" durch Zugabe von Trichloressigsäure und so die Pyridinspaltung vervollständigen. In wäßriger Lösung sind bei allen drei Verbindungen 2—3 mg je ml als vertretbare Grenze der Empfindlichkeit zu betrachten. Offenbar findet keine quantitative Spaltung des Pyridinrings statt.

g) Nachweis von Nicotinsäureamid. 0,1—0,2 ml der wäßrigen Lösung versetzt man im kleinen (10 ml)-Kölbchen mit einer Spatelspitze Trichloressigsäure, fügt 1 ml 30%ige Natronlauge zu und erhitzt (auf dem Sandbad), bis Natriumchlorid ausfällt. Man spült mit Amylalkohol in ein Reagensglas, schüttelt gut durch, verdünnt mit etwas Wasser zur besseren Abscheidung des Amylalkohols, gibt eine kleine Spatelspitze β-Naphthylamin zu und säuert vorsichtig mit konz. Salzsäure bis zur Ausfällung von Natriumchlorid an. Man schüttelt wieder, verdünnt mit Wasser zur Klärung der Schichten und erkennt an der *gelben* Färbung das Nicotinsäureamid. Blindprobe ist erforderlich. Es lassen sich nur 10 μg/0,1 ml erfassen.

h) Verhalten des Pyridin-Photoprodukts gegen Natrium-1,2-Naphthochinon-4-sulfonat. Es wurde die Vermutung geäußert, daß das Photoprodukt des Pyridins über quartäres 4-Pyridyl-pyridiniumhydroxyd entstehen könnte. Versuche mit dem Folinschen Reagens ergaben folgendes:

Tüpfelt man Photopyridin-Papier mit z. B. 1 n Natronlauge, so entsteht sofort ein tief fliederfarbiger Fleck, der mit 1 n Essigsäure nach gräulich- bis bläulich-schmutzig umschlägt und mit Lauge wiederkehrt. Tüpfelt man den Laugenfleck mit Folinscher Reagenslösung (0,5—1,0 g Reagens je 100 ml Wasser oder Methanol-

Wassergemisch 1:1), so geht die Färbung binnen kurzer Zeit (10—30 sec) in ein *Blauviolett mit grauem Stich* über, während der Laugenfleck als Kontrolle völlig unverändert bleibt. Antüpfeln mit Säure führt einen Umschlag des Blauviolett nach *unklarem Gelb* sofort herbei, während der Laugentüpfel unter gleichen Bedingungen nach Graugrün umschlägt. Am deutlichsten erkennt man diesen Unterschied mit Salzsäure (1:1 verdünnt). Die Reihenfolge Säure — Lauge — Reagenssäure zeigt die entsprechenden Farbumschläge zwar auch, doch weniger klar.

Die Blau(grau)- oder Graugrün-Färbung des fliederfarbigen Laugentüpfels mittels starker Säure könnte schließen lassen, daß durch Spaltung des Pyridin-Photoprodukts etwa entstandenes 4-Aminopyridin doch mit Glutacondialdehyd zu reagieren vermag. Doch steht dem gegenüber der Befund von F. Feigl.

Da das Folin-Reagens ähnlich wie mit etwa 2-Methylpyridin (nach dem Quaternisieren) reagiert (vgl. F. Feigl[7]) so erscheint die Annahme einigermaßen berechtigt, das Vorliegen einer quartären Pyridinverbindung nicht als unwahrscheinlich auszuschließen. Das Folin-Reagens reagiert mit Pyridin erst nach dessen Quaternisierung (z. B. nach Einwirkung von Methyljodid); hier dient es also offenbar zum Nachweis der Quaternisierung. Das gleiche wäre dadurch indirekt bewiesen, wenn 4-Aminopyridin die eigentliche Ursache der Farbreaktion wäre, denn dieses kann nur auf dem Wege des 4-Pyridylpyridiniumdihydroxyds entstanden gedacht werden.

Zusammenfassung

Die von der Pyridinring-Spaltung gebotenen analytischen Möglichkeiten werden hervorgehoben. Es konnten mit Hilfe des UV-Photoprodukts des Pyridins, über das neue Vorstellungen auch an Hand seines Verhaltens gegen Folin-Reagens sich entwickeln lassen, neue Nachweise für Pyrrol, Senfölessigsäure und Rhodanin ausgearbeitet werden. Im Anschluß an frühere eigene Beobachtungen werden verbesserte Arbeitsvorschriften zum Nachweis hochsulfonierter Öle und von N-Alkylpyridiniumsalzen mitgeteilt. Ferner wird ein neuer Nachweis von Nicotinsäureamid beschrieben und die hohe Nachweisempfindlichkeit von Trichloressigsäure im Gegensatz zu der geringen von Mono- und Dichloressigsäure dargelegt.

Literatur

[1] Asmus, E., u. H.-F. Kurandt: diese Z. **149**, 3 (1956). — [2] Baumgarten, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1622 (1924); **59**, 1166 (1926); **60**, 1174 (1927); vgl. diese Z. **106**, 303 (1936). — [3] Brown, A. G.: Analyst (London) **77**, 211 (1952); vgl. diese Z. **139**, 377 (1953). — [4] Bucherer, H. Th., u. J. Schenkel: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1346 (1908). — Vgl. auch J. Schenkel: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2597 (1910). — [5] Vgl. F. Feigl: Spot Tests, II. Organic Applications, Elsevier Publ. Comp. 1954, S. 200, 295, 327. — [6] Feigl, F.: Spot Tests S. 221 u. 224. — [7] Feigl, F.: Spot Tests, S. 224/25. — [8] Freytag, H.: diese Z. **103**, 334 (1935). — [9] Freytag, H.: diese Z. **111**, 385 (1938). — [10] Freytag, H.: diese Z. **142**, 12 (1954). — [11] Freytag, H.: diese Z. **145**, 24 (1955). — [12] Freytag, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1995 (1934). — [13] Freytag, H.: J. prakt. Chem. (2) **136**, 193 (1933); vgl. diese Z. **106**, 302 (1936). — Freytag, H., u. F. Hlučka: J. prakt. Chem. (2) **136**, 288 (1933). — [14] Freytag, H.: Z. Naturforsch. **3** b, 465 (1948). — [15] Freytag, H. ,u. W. Neudert: J. prakt. Chem. (2) **135**, 15 (1932); vgl. diese Z. **95**, 355 (1933). — Freytag, H.: J. prakt. Chem. (2) **139**, 44 (1934); Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 32 (1936); vgl. diese Z. **106**, 302 (1936). —

[16] Fujiwara, K.: S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 1 (1914). — [17] Gebauer-Fülnegg, E., u. F. Riesenfeld: Mh. Chem. **47**, 185 (1926). — [18] Hantzsch, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 31 (1886). — [19] Herington, E. F. G.: Analyst (London) **76**, 90 (1951); vgl. diese Z. **136**, 227 (1952). — [20] Kahane, E., u. O. Sakkur: Bull. Soc. chim. France **1947**, 239; vgl. diese Z. **131**, 394 (1950). — [21] König, W., J. prakt. Chem. (2) **69**, 105 (1904); **70**, 19 (1904); vgl. auch diese Z. **79**, 454 (1930). — [22] König, W., u. R. Bayer: J. prakt. Chem. (2) **83**, 325 (1911). — [23] Koenigs, E., u. H. Greiner: Ber. dtsch Chem. Ges. **64**, 1045 (1931). — [24] Koenigs, E., u. H. Greiner: Ber. dtsch Chem. Ges. **64**, 1049 (1931). — [25] Kröhnke, F. :Angew. Chem. **65**, 605 (1953). — [26] Pfeiffer, P., u. E. Endres: Chem. Ber. **84**, 313 (1951). — [27] Reissert, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3415 (1905). — [28] Reitzenstein, F.: Liebigs Ann. Chem. **326**, 322 (1903). — [29] Reitzenstein, W., u. W. Breuning: J. prakt. Chem. (2) **83**, 97 (1911); Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2939 (1910). — [30] Ross, K. H.: J. biol. Chem. **58**, 641 (1924). — [31] Sakamoto, Sh.: J. pharmac. Soc. Japan **71**, 173 (1951); vgl. diese Z. **138**, 296 (1953). — [32] Strell, M., W. B. Braunbeck, W. F. Fühler u. O. Huber: Liebigs Ann. Chem. **587**, 177 (1954). — [33] Treibs, A.: Liebigs Ann. Chem. **497**, 297 (1932). — [34] Tronow, B., u. A. Gerschewitsch: J. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 171. — [35] Vongerichten, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2571 (1899). — [36] Wedekind, E.: Liebigs Ann. Chem. **318**, 90 (1901). — [37] Wedekind, E.: Liebigs Ann. Chem. **323**, 263 (1902). — [38] Zincke, Th.: Liebigs Ann. Chem. **353**, 382 (1907). — [39] Zincke, Th. (u. Mitarb.): Liebigs Ann. Chem. **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904); **338**, 107 (1905); **339**, 193 (1905).

Dr. Hans Freytag, Fulda, Löherstraße 13

Aus dem anorganisch-analytischen Institut der Universität Mainz

Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen von Platinmetallen

I. Neue colorimetrische Bestimmungsverfahren für Osmium und Ruthenium *

Von

W. Geilmann und Rolf Neeb

(Eingegangen am 15. Mai 1956)

Bei der Verwendung der gebräuchlichen Thioharnstoffmethode zur Bestimmung kleinster Mengen an Os und Ru zeigten sich besonders beim Ru Schwierigkeiten, die zu einer eingehenden Prüfung der Methode zwangen und anregten, die für den qualitativen Nachweis bereits vorgeschlagenen substituierten Thioharnstoffe und Thiosemicarbazide auf ihre Anwendbarkeit für quantitative Zwecke zu überprüfen. Da sie den Vorteil der Extrahierbarkeit der Farbkörper bieten, war mit einer merklichen Steigerung der Sicherheit und Empfindlichkeit der Bestimmung zu rechnen.

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

1. Colorimetrische Bestimmung mit Thioharnstoff

Osmium. Bei Benutzung der von SANDELL[3] angegebenen Ausführungsform ergaben sich keinerlei Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Os, so daß sie in dieser Form ohne weiteres zu benutzen war.

Ruthenium. Dagegen zeigten sich bei der Ru-Bestimmung Nachteile, die eine ins einzelne gehende Überprüfung notwendig machten. Bereits Vorversuche ergaben die Wichtigkeit der Acidität der Lösung und der Reaktionstemperatur für das Endergebnis. Folgt man der Vorschrift von SANDELL und erhitzt zur Entwicklung der Färbung die an Salzsäure 4 n Lösung auf 100° C, so wird das Farbmaximum schon nach etwa 3 min erreicht, aber bei längerem Erhitzen tritt zunächst rasche, dann langsamere Abnahme der Farbintensität auf. Bei einer Temperatur von 80° C und gleicher Säurekonzentration entwickelt sich die Färbung langsamer, erreicht nach etwa 10 min ihr Maximum, um anschließend schnell an Intensität abzunehmen. Wählt man 60° C als Erhitzungstemperatur, so erfolgt der Anstieg noch langsamer, so daß das Farbmaximum erst nach 20 min erreicht ist, dann aber auch längere Zeit beständig bleibt, so daß 60° C als günstigste Erhitzungstemperatur erscheint.

Wie die Ausmessung der Absorptionskurven der unter den verschiedensten Bedingungen entstehenden Färbung ergibt, scheinen mehrere, sich verschieden schnell zersetzende oder umwandelnde, im Gleichgewicht auftretende Verbindungen zu entstehen, womit die Beobachtungen von YAFFE u. VOIGT[6] in Einklang zu bringen wären, nach der die beiden Komplexe $Ru(TH)_1^{2+}$ und $Ru(TH)_3$ gleichzeitig auftreten sollen.

Versuchsreihen über den Einfluß der Acidität auf die bei 60° C und einer Erhitzungszeit von 20 min entstehende Färbung (sie wurden zwischen 0,5 und 10 n Salzsäure durchgeführt) ergaben, daß Aciditäten zwischen 4 und 6 n die am stärksten gefärbten Lösungen liefern, die sich in der Intensität am wenigsten ändern.

Auch in den nach der Farbentwicklung schnell auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösungen zeigen sich noch Änderungen in der Farbintensität. Sie sind innerhalb der ersten Minuten besonders ausgeprägt, sobald auf 100° bzw. 80° C erhitzt wurde. Nach der Vorbehandlung bei 60° C sind sie wesentlich schwächer, aber immerhin so, daß für höchste Anforderungen die Messung innerhalb der gleichen Zeit nach der Abkühlung erfolgen muß.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde die Arbeitsvorschrift in der nachstehenden Form geändert, und damit wurden, wie die Belege zeigen, zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Arbeitsvorschrift. Die zwischen 4 und 6 n salzsaure Rutheniumlösung ($RuCl_6^{3+}$), die in 20 ml bis zu 100 μg Ru enthalten darf, wird mit 0,5 ml einer frisch bereiteten 10%igen wäßrigen Thioharnstofflösung versetzt und 20 min auf 60° C erhitzt. Nach

dem Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und bei 650 mμ die Extinktion der Lösung gegen eine mit Wasser gefüllte Vergleichsküvette gemessen.

Die Ergebnisse sind, wie aus der nur wenige Bestimmungen enthaltenden Tab. 1 hervorgeht, durchaus brauchbar und die Abweichungen bewegen sich innerhalb einiger μg. Aus mehr als 20 durchgeführten Bestimmungen ergibt sich eine mittlere Abweichung von ± 3,5%.

Tabelle 1. *Rutheniumbestimmung mit Thioharnstoff*

Ru in μg			Ru in μg		
gegeben	gefunden	Abweichung	gegeben	gefunden	Abweichung
24,0	23,0	— 1,0	96,0	97,0	+ 1,0
30,0	29,0	— 1,0	105,0	108,5	+ 3,5
45,0	45,0	± 0,0	84,0	85,0	+ 1,0
75,0	75,5	+ 0,5	120,0	117,5	— 2,5

Leider ist eine gleichzeitige Bestimmung von Osmium und Ruthenium nicht möglich, so daß der Bestimmung des einen eine Abtrennung des anderen vorangehen muß. Ebenso ist es ein großer Nachteil, daß die Färbung nicht extrahierbar ist, daher auch eine Eigenfärbung der Lösung störend wirkt und eine Steigerung der Farbintensität durch Ausschütteln mit geringen Lösungsvolumina nicht durchführbar ist.

2. Reaktionen der Platinmetalle mit subst. Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden

Qualitative Hinweise über Verwendung von subst. Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden finden sich bereits mehrfach in der Literatur[2, 4, 5]. Eine Zusammenstellung einiger für quantitative Zwecke anscheinend geeigneter Reaktionen, bei denen vor allem auf die Möglichkeit der Extraktion geachtet wurde, findet sich in Tab. 2.

Farbreaktionen der Chlorokomplexe der Platinmetalle

Die Versuche werden stets in der Weise ausgeführt, daß 100—300 μg der Chlorokomplexe in 10 ml 2—4 n Salzsäure in der Kälte mit ½ ml der kaltgesättigten methylalkoholischen Lösung des Reagenses versetzt wurden. Anschließend wurde die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt und eine auftretende Färbung beobachtet. Nach dem Erkalten wurde mit 2—3 ml $CHCl_3$ extrahiert. Die nach Zusatz von Zinn(II)-chlorid auftretenden Änderungen der Färbungen sind nicht näher untersucht, außer im Falle des Osmiums, dessen salzsaure Lösungen der Halogenide nur nach Zusatz von $SnCl_2$ reagierten. Ohne $SnCl_2$ treten nur in sehr konzentrierten Os-Lösungen nach längerem Arbeiten merkliche Färbungen auf, die mit $CHCl_3$ ebenfalls extrahierbar sind, aber eine außerordentlich geringe Intensität besitzen.

Tabelle 2. *Färbungen der Platinmetalle mit substituierten Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden*

Reagens	Os (+ $SnCl_2$)		Ru		Pt		Ir		Rh		Pd	
	(K)*	W	(K)*	W	K	W	K	W	K	W	K	W
Thiosemicarbazid . . .	gelbbraun (e)		bläulich 0		—	—	—	blaßgelb (e)	hellgelb 0	gelblich 0	—	—
2,4-Diphenylthiosemicarbazid	orange e		rotviolett e		gelbbraun e	grüngelb e	—	rosa e	—	tiefgelb e	—	tiefgelb e
1,4-Diphenylthiosemicarbazid	violett e		blau-violett e		—	grün e	—	rosa (e)	—	hellgelb (e)	tiefgelb e	gelb e
4-Phenylthiosemicarbazid	gelb 0		rotviolett (e)		gelb (e)	braun e	hellgelb 0	gelb 0	—	gelb (e)	—	orange 0
Diphenylthioharnstoff .	rot e		blau e		gelb e	orange e	—	blaßgelb e	—	orange e	gelb e	gelb e
o,o′-Ditolylthioharnstoff	rot e		blau e		—	blaßgelb e	—	blaßgelb e	—	gelb e	gelb e	gelb e
p,p′-Ditolylthioharnstoff	rosa e		blau e		gelb e	gelb e	—	blaßgelb (e)		orange e	gelb e	gelb e
N,N′-Bis-Dimethylaminophenylthioharnstoff	orange 0		blaugrün 0		—	gelb e	—	blaßgelb 0	—	orange 0	—	gelb 0

* In der Kälte tritt keine Reaktion ein.

K — Reaktion bei Zimmertemperatur, W = Wasserbadtemperatur, e = die Färbung ist extrahierbar, (e) = sie ist unvollständig bzw. schwer extrahierbar, 0 = nicht extrahierbar.

Die verwandten Reagentien, die zum Teil liebenswürdigerweise in dem hiesigen Institut für organ. Chemie hergestellt, zum Teil aus dem Handel bezogen wurden, gaben mit fast allen Platinmetallen Färbungen, von denen sich einige zur colorimetrischen Bestimmung geringer Mengen eignen, worüber später eingehender berichtet werden wird. Für die Bestimmung von Os und Ru besonders brauchbar sind 1,4- und 2,4-Diphenylthiosemicarbazid und Diphenyl- und Ditolylthioharnstoff, wie aus den folgenden Ausführungen hervorgeht.

Bei der Ausarbeitung der nachstehend mitgeteilten Arbeitsvorschriften wurde in der gleichen Weise vorgegangen, wie bereits unter[1] mitgeteilt ist. Die auftretenden Färbungen sind in Übereinstimmung mit der Rheniumverbindung in gedämpftem Licht einige Zeit haltbar, während sie in direktem Sonnenlicht sich rasch zersetzen.

3. Osmiumbestimmung mit o,o'-Ditolylthioharnstoff

Versuche wurden mit o,o'-, p,p'-Ditolylthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff durchgeführt, wobei sich merkliche Unterschiede im Reaktionsvermögen ausprägten. Bereits die Absorptionsspektren der erhaltenen roten Os-Färbungen zeigten gewisse Unterschiede. Das zwischen 490 und 500 mμ auftretende Absorptionsband ist besonders bei der ortho-Verbindung deutlich ausgeprägt.

Bei der Prüfung auf den Einfluß der Acidität und Erhitzungszeit in siedendem Wasserbad zeigte sich, daß nur o,o'-Ditolylthioharnstoff nach 15 min eine zwischen 6—9 n Salzsäure konstante Färbung bildet. Die mit p,p'-Ditolylthioharnstoff änderte sich unter gleichen Bedingungen schon in 7 n Salzsäure, während mit Diphenylthioharnstoff erst bei höherer Salzsäurekonzentration eine Färbung entsteht, die sich aber rasch wieder zersetzt.

In 6 n salzsaurer Lösung entsteht beim Erhitzen auf 100° C mit o,o'-Ditolylharnstoff nach 15 min eine längere Zeit konstant bleibende Färbung, während die mit den beiden anderen Reagentien auftretende Färbung sich beim längeren Erhitzen rascher zersetzt, ohne daß eine konstant bleibende Extinktion erreicht wird.

Bei Zusatz von 0,5—2 ml $SnCl_2$-Lösung tritt keine Änderung der Extinktion auf. Ebenso kann die Reagensmenge von 0,2—2 ml der alkoholischen Lösung ohne Beeinträchtigung der Färbung variiert werden.

Danach scheint o,o'-Ditolylthioharnstoff die für die Bestimmung geeignete Verbindung zu sein, mit der nach folgender Arbeitsvorschrift zufriedenstellende Ergebnisse zu erwarten sind.

Arbeitsvorschrift. Die Osmiumlösung (Os^{IV}, 1—12 μg/ml) wird 6 n salzsauer gemacht. Anschließend werden 1 ml $SnCl_2$-Lösung (5%ig in 6 n Salzsäure) und 1 ml Reagenslösung zugesetzt, worauf man 15 min auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen unter fließendem Wasser wird mit 10 ml Chloroform extrahiert und die

Extinktion bei 490 mμ gegen reines Chloroform im Spektralphotometer bei 2 cm Schichtdicke gemessen.

Die Tab. 3 zeigt das Ergebnis einer Reihe von Bestimmungen.

Tabelle 3. *Os-Bestimmung mit o,o'-Ditolylthioharnstoff*

Os in μg			Os in μg		
gegeben	gefunden	Abweichung	gegeben	gefunden	Abweichung
15	15,5	+ 0,5	100	103,0	+ 3,0
40	40,0	± 0,0	135	131,0	— 4,0
60	57,0	— 3,0	175	180,0	+ 5,0
90	88,0	— 2,0			

Die beobachteten Abweichungen betragen nicht mehr als ± 5 μg, der mittlere prozentische Fehler ± 4% vom Sollwert.

Kleine Mengen Schwefelsäure und Perchlorsäure (bis 2 g/ml) stören die colorimetrische Bestimmung von Os nicht. Ebenso sind Neutralsalzgehalte von 0,5—1 g/10 ml (NH_4Cl, $[NH_4]_2SO_4$) ohne Einfluß. Sulfit stört dagegen erheblich, da sich Trübungen ausscheiden und die rote Os-Verbindung nicht entsteht. Geringe Mengen Salpetersäure und andere Oxydationsmittel bilden gelbe, in Chloroform lösliche Oxydationsprodukte des Reagenses und machen dadurch die Messung unmöglich.

Die übrigen Platinmetalle geben unter den Bedingungen der Osmiumbestimmung zum Teil ebenfalls mit $CHCl_3$ extrahierbare Färbungen: Pt keine deutliche Färbung, vielleicht schwach grünlich; Pd gelber Niederschlag, tiefgelber Extrakt; Ir keine Färbung; Rh orangefarbener Niederschlag, in Chloroform in gleicher Farbe löslich; Ru grünbrauner Niederschlag, in $CHCl_3$ gleichfarbig löslich.

Pd, Rh und Ru stören die Bestimmung in jedem Verhältnis, kleine Mengen Ir und Pt dagegen dürften auf Grund der Absorptionsspektren die Bestimmung von Os mit o,o'-Ditolylthioharnstoff nicht beeinflussen.

4. Osmiumbestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid

Osmium gibt sowohl in schwach salzsaurer mit $SnCl_2$-Zusatz als auch in hydrogencarbonatalkalischer Lösung, aber hier bereits ohne $SnCl_2$, quantitativ verwertbare Färbungen. Die Absorptionsspektren der beiden Lösungen sind nahezu identisch und zeigen zwischen 520—550 mμ ein scharf ausgeprägtes Absorptionsgebiet, das sich zur Messung eignet.

In 0,3—1,2 n Salzsäure stellt sich auf Zusatz von $SnCl_2$ und des Reagenses beim Erhitzen auf 90° C eine konstante Färbung nach etwa 1 Std ein. Eine Temperatursteigerung führt zu einer Schwächung der Färbung, ebenso wie eine Zunahme der Acidität. Dagegen bewirken geringe Unterschiede im $SnCl_2$- und Reagenszusatz kaum Änderungen. Die mit 10 ml Chloroform erhaltenen Extrakte sind beständig und ihre Messung bei 550 mμ ergibt für kleine Os-Mengen brauchbare Werte.

Jedoch zeigt sich, daß die Bestimmungen wesentlich besser in Hydrogencarbonatlösungen durchführbar sind, so daß dieses Verfahren unbedingt vorzuziehen ist. Beim Erwärmen verdünnter Reagenslösungen in hydrogencarbonathaltigem Wasser tritt freilich nach einiger Zeit durch Zersetzungsprodukte des Reagenses eine Gelbfärbung der Lösung auf, die ausschüttelbar ist und die Os-Bestimmung unmöglich macht. Diese Störung verschwindet aber, sobald die Lösung vor der Extraktion mit HCl angesäuert und mit etwas $SnCl_2$-Lösung versetzt wird. Demzufolge ergibt sich für die Bestimmung des Osmiums folgende Arbeitsvorschrift.

Arbeitsvorschrift. Die schwach salzsaure Lösung (max. 0,05 n HCl), die Os als Chlorid enthält, wird im 25 ml-Meßkölbchen mit 0,5—1 ml einer kalt gesättigten, wäßrigen $NaHCO_3$-Lösung versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 1 ml Reagenslösung zugegeben und ½ Std auf 45° C erhitzt. Infolge der Zersetzung des Reagenses ist die Lösung unansehnlich graubraun gefärbt. Nach dem Abkühlen wird sie mit 2—3 ml konz. Salzsäure und 2 ml $SnCl_2$-Lösung versetzt, mit dest. Wasser in einen Scheidetrichter gespült und mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Während der Extraktion ist häufig zu lüften, da durch die entstandene Kohlensäure im Scheidetrichter ein Überdruck herrscht. Die wie üblich filtrierte Chloroformlösung wird bei 520 mμ gemessen.

Besondere Versuchsreihen über den Einfluß von Temperatur und Zeit lehrten, daß die Färbung bereits bei Zimmertemperatur (20° C) entsteht, zu ihrer völligen Ausbildung jedoch etwa 3—4 Std benötigt, bei 40° C sind etwa 40 min und bei 50° C 20 min erforderlich, wobei längere Erhitzungszeiten ohne Einfluß auf die Os-Färbung sind, jedoch eine Verstärkung der durch die Reagenszersetzung bedingten Gelbfärbung bewirken, so daß aus diesem Grunde die Erhitzungszeit möglichst zu beschränken ist

Tab. 4 zeigt das Ergebnis einiger nach obenstehender Arbeitsvorschrift durchgeführter Bestimmungen.

Tabelle 4. *Os-Bestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid*

Os in μg			Os in μg		
gegeben	gefunden	Abweichung	gegeben	gefunden	Abweichung
20,9	19,9	— 1,0	26,2	27,2	+ 1,0
34,1	33,4	— 0,7	39,3	39,3	± 0
47,1	47,6	+ 0,5	13,1	12,4	— 0,7
60,3	64,5	+ 4,2			

Die Auswertung erfolgte gegen eine in gleicher Weise ermittelte Eichkurve. In 20 mm Schichtdicke lag die Extinktion für 13,1 μg Os bei 0,078 und für 78,6 μg bei 0,492.

Die in reinen Lösungen zwischen 7 und 60 μg gefundenen Werte weichen um durchschnittlich nicht mehr als 5% vom Sollwert ab.

Kleine Mengen Perchlorat und Sulfat (0,2—0,5 g der Alkalisalze) beeinträchtigen die Ausbildung der Färbung nicht. Sulfit und Nitrat stören, ebenso größere Mengen NaCl (über 0,02 g/ml).

Zu befürchten war, daß eine Störung durch solche Elemente eintreten konnte, die in Hydrogencarbonatlösung als Hydroxyde zur Abscheidung kommen. Zuerst war an solche zu denken, die bei der Abtrennung von Os durch Destillation in geringen Mengen irgendwie in das Destillat gelangen konnten, was in erster Linie für Chrom gilt. Es zeigte sich, daß die normalerweise übergehenden Mengen ohne Störung sind, größere jedoch stören, da der erforderliche Zusatz von Komplexbildnern wie Weinsäure, Oxalsäure oder Komplexon wohl die Ausfällung verhindert, aber auch die Os-Färbung stark beeinflußt. 5 mg Cr^{3+} oder 2 mg Fe^{3+} in 20 ml sind noch ohne Einfluß.

Bei der gewählten Arbeitsvorschrift stört Pd durch Bildung einer intensiv gelben, gegen $SnCl_2$ beständigen Verbindung. Ru gibt eine Violettfärbung, die aber so schwach ist, daß es bis zu $^1/_{10}$ der Os-Menge, ohne zu stören, vorhanden sein darf. Größere Mengen Ruthenium führen zu steigenden Überbefunden. Platin gibt eine Grünfärbung, die aber nach Ansäuern und reichlichem $SnCl_2$-Zusatz (5 ml Lösung) bei kräftigem Schütteln restlos zerstört wird. Rhodium bildet orangefarbene Verbindungen, die aber ebenfalls nach $SnCl_2$-Zusatz zerstört werden. Bei größeren Rh-Gehalten ist ein erhöhter Zusatz von $SnCl_2$-Lösung empfehlenswert (5 ml).

Folgende Analysen zeigen die Brauchbarkeit der Os-Bestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid auch neben Ir, Rh und Pt.

Tabelle 5. *Osmiumbestimmung mit 1,4-Diphenylthiosemicarbazid neben Rhodium, Platin und Iridium*

Os in µg			Menge an Pt-Metall in µg	Verhältnis Os:Pt-Metall
gegeben	gefunden	Abweichung		
13,1	13,1	± 0	200 Pt	1:15
39,3	38,1	— 1,2	350 „	1:10
26,2	26,2	± 0	200 „	1:10
52,4	53,9	+ 1,5	350 „	1: 7
26,2	29,1	+ 2,9	700 „	1:25
26,2	28,6	+ 2,4	1000 „	1:35
13,1	13,35	+ 0,25	300 Ir	1:25
26,2	25,9	— 0,3	300 „	1:12
26,2	26,7	+ 0,5	600 „	1:25
39,3	38,5	— 0,8	600 „	1:15
13,1	13,4	+ 0,3	1000 „	1:80
26,2	24,4	— 1,8	1000 „	1:40
26,2	26,4	+ 0,2	1000 „	1:40
16,4	16,7	+ 0,3	220 Rh	1:15
26,2	25,7	— 0,5	440 „	1:15
39,3	37,7	— 1,6	440 „	1:10
26,2	28,0	+ 1,8	880 „	1:30
26,2	27,8	+ 1,6	1000 „	1:40

5. Rutheniumbestimmung mit Diphenylthioharnstoff

Das Absorptionsspektrum der mit Chloroform extrahierten Verbindung zeigt etwa den gleichen Verlauf wie das der einfachen Ru-Thioharnstoff-Verbindung in wäßriger Lösung mit einem deutlichen Absorptionsmaximum bei 650 mμ.

Beim Erhitzen in 6 n salzsaurer Lösung entsteht die maximale Färbung bei 100° C in etwa 8—10 min, um aber bei dieser Temperatur sich rasch wieder zu zersetzen. Dagegen erhält man bei 80° C nach 3 min eine konstante Färbung, die auch durch längeres Erhitzen (60 min) nicht beeinflußt wird.

Liegt die Acidität der Lösung zwischen 4,5 und 6,5 n Salzsäure, so tritt beim Erhitzen auf 80° C nach 30 min eine konstant bleibende Färbung auf. In stärker saurer Lösung wird die Färbung schnell geändert, in schwächer saurer Lösung wird sie überhaupt nicht vollständig ausgebildet.

Die Färbung ist in der organischen Phase längere Zeit beständig. Im direkten Sonnenlicht findet eine rasche Zersetzung statt.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung, die in 20 ml bis zu 100 μg Ru enthalten darf, wird 5—6 n an Salzsäure gemacht und nach Zusatz von 1 ml Reagenslösung ½ Std auf 80° C erhitzt, mit 10 ml $CHCl_3$ extrahiert und die Extinktion bei 650 mμ gegen Chloroform gemessen. Die mit bekannten Ru-Mengen nach dieser Vorschrift ermittelte Eichkurve verläuft gradlinig. Gemessen wurden folgende Extinktionen bei 2 cm Schichtdicke.

μg Ru	15	30	45	60	75
E	0,070	0.132	0,200	0,272	0,339

Osmium reagiert mit Diphenylthioharnstoff in salzsaurer Lösung praktisch nicht. Da die durch Os und andere Metallsalze verursachte Eigenfärbung der wäßrigen Lösung nicht stört, mußte Ru neben Os bestimmbar sein. Erst bei größeren Os-Gehalten dürfte die geringe Färbung, die bei der Reaktion mit dem Reagens entsteht, erheblich ins Gewicht fallen. Wie die Tab. 6 zeigt, besteht diese Annahme zu recht.

Tabelle 6. *Rutheniumbestimmung mit Diphenylthioharnstoff neben Osmium*

Os in μg	Ru in μg			Os in μg	Ru in μg		
gegeben	gegeben	gefunden	Abweichung	gegeben	gegeben	gefunden	Abweichung
120	15	16,0	+ 1,0	175	15	14,8	— 0,2
90	30	30,5	+ 0,5	175	30	30,0	± 0,0
60	60	59,7	— 0,3	140	30	33,0	+ 3,0
15	90	88,0	— 2,0	140	45	46,0	+ 1,0
30	45	46,0	+ 1,0				

Die Abweichungen der gefundenen Ru-Werte sind auch bei rund 10fachem Os-Überschuß tragbar und betragen nicht mehr als ± 3,0 μg. Sie sind nicht größer als die in reinen Ru-Lösungen gefundenen

Abweichungen, auf deren gesonderte Aufführung daher hier verzichtet wurde.

Die übrigen Platinmetalle geben unter den Bedingungen der Ru-Bestimmung mit dem Reagens Färbungen, die ebenfalls mit Chloroform extrahierbar sind. Aus den Absorptionsspektren dieser Verbindungen ist anzunehmen, daß kleine Mengen Pd, Ir und Rh die Bestimmung des Ru nicht stören, während Pt zu Störungen Anlaß gibt.

Kleine Mengen Alkalisulfat und -chlorid (bis 0,2 g/ml) sind ohne Einfluß auf die Entwicklung der Färbung. Ebenfalls stören Perchlorat und Sulfat-Ion sowie kleine Mengen SO_2 die Bestimmung nicht. Geringste Mengen von Oxydationsmitteln, wie KNO_3 oder H_2O_2, verhindern dagegen, wie auch beim Re, die Ausbildung der Ru-Färbung vollständig, da sie das Reagens zu gelben, extrahierbaren Verbindungen oxydieren.

6. Rutheniumbestimmung mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid

Die mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid und Ru-Lösungen entstehende intensive Färbung (siehe Tab. 2) ist ebenfalls für die colorimetrische Bestimmung geeignet, da Osmium unter gleichen Bedingungen keine Färbung ergibt.

Die Färbung entsteht in 4—6 n Salzsäure beim kurzen Erhitzen auf 100° C und ist leicht in Chloroform löslich. Diese Lösung zeigt ein deutliches Absorptionsmaximum bei 565 mμ.

Systematische, wie in den vorherigen Beispielen durchgeführte Versuchsreihen über die Abhängigkeit der Farbintensität von der Acidität der Lösung, Erhitzungstemperatur und Dauer der Erhitzung zeigten, daß für die Entstehung der maximalen Färbung ein dreiminutiges Erhitzen auf 100° C erforderlich war, daß längeres Erhitzen bis zu 30 min die Intensität nicht änderte und daß die günstigste Säurekonzentration der Lösung zwischen 4 und 6 n an Salzsäure lag. Auch hier muß der Chloroformextrakt vor direktem Sonnenlicht gehütet werden, damit eine rasche Änderung der Färbung unterbleibt.

Nach folgender Arbeitsvorschrift wurden die in Tab. 7 (S. 106) zusammengestellten Werte erhalten, wobei die colorimetrische Messung im Spektralphotometer bei 565 mμ und 2 cm Schichtdicke vorgenommen wurde.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 6 n salzsaure Lösung, die bis zu 30 μg Ru in 15 ml enthalten darf, wird mit 1 ml Reagenslösung versetzt und 10—15 min auf 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit 10 ml Chloroform, filtriert und mißt die Extinktion gegen reines Chloroform.

Die zur Auswertung erforderliche Eichkurve wird nach dieser Vorschrift ermittelt und zeigt nach folgenden Werten einen gradlinigen Verlauf.

E	0,072	0,145	0,239	0,325	0,498
μg Ru	4,2	8,4	12,6	16,8	25,2

Die gefundenen Abweichungen liegen im Durchschnitt innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 4% und betragen absolut gesehen höchstens 0,5 μg.

Die Verwendung engerer Küvetten, die bei 10 ml Fassungsvermögen eine Schichtdicke von 50 mm aufweisen, erlaubt noch geringere Ru-Mengen zu bestimmen.

Tabelle 7. *Bestimmung von Ru mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid*

Ru in μg			Ru in μg		
gegeben	gefunden	Abweichung	gegeben	gefunden	Abweichung
2,5	1,9	— 0,6	15,2	15,8	+ 0,6
6,7	6,4	— 0,3	21,0	20,5	— 0,5
10,1	10,2	+ 0,1	23,7	24,1	+ 0,4

Von den übrigen Platinmetallen interessiert besonders Osmium, das in geringer Menge kaum eine Färbung gibt, während größere Gehalte eine geringe Rotfärbung zeigen, die die Ru-Bestimmung ungenau macht. Neben dem 10—20fachen Überschuß an Os ist die Bestimmung des Ruthenium mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid ohne weiteres möglich, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 8.
Rutheniumbestimmung mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid neben Osmium

Os in μg	Ru in μg		
gegeben	gegeben	gefunden	Abweichung
200	8,4	8,2	— 0,2
200	16,8	17,0	+ 0,2
100	4,2	4,5	+ 0,3
300	12,6	12,6	$\pm$ 0,0
300	16,8	16,3	— 0,5

Pd-, Pt- und Rh-Chloridlösungen geben unter den gleichen Bedingungen gelbe, mit Chloroform extrahierbare Verbindungen, Ir reagiert nicht mit dem Reagens. Die Lösungen dieser Färbungen in Chloroform absorbieren aber erst merklich unterhalb von 500 mμ, so daß die Bestimmung des Rutheniums im Gebiet von 565 mμ neben dem 3—5fachen Überschuß dieser Elemente möglich ist.

Kleine Gehalte von Perchlorat, Sulfat und Sulfit sowie von Alkalisalzen sind auf die Bestimmung von Ruthenium ohne Einfluß. Oxydationsmittel dagegen oxydieren das Reagens und machen die Bestimmung unmöglich.

Zusammenfassung

Für die colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Ruthenium und Osmium werden organische Thioverbindungen empfohlen, die den Vorteil der Extrahierbarkeit der auftretenden Färbungen zeigen.

Für die Bestimmung des Osmiums werden vorgeschlagen o,o'-Ditolylthioharnstoff und 1,4-Diphenylthiosemicarbazid, für die des Rutheniums Diphenylthioharnstoff und 2,4-Diphenylthiosemicarbazid.

Genaue Arbeitsvorschriften zur Durchführung der Bestimmung werden gebracht und die Leistungsfähigkeit wird gezeigt.

Die optischen Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankenswerter Weise überlassenen Spektralphotometer durchgeführt.

Die Mehrzahl der organischen Reagentien stellte Herr Prof. Horner vom Institut für org. Chemie der Universität zur Verfügung, wofür ihm besonders gedankt sei.

Literatur

[1] Geilmann, W., u. R. Neeb: diese Z. **151**, 401 (1956). — [2] Ogburn jr., S. C.: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2493 (1926); vgl. diese Z. **78**, 473 (1929). — [3] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, N. Y. 1950. — [4] Steiger, B.: Mikrochemie **16**, 193 (1934); vgl. diese Z. **104**, 289 (1936). — [5] Wöhler, L., u. L. Metz: Z. anorg. allg. Chem. **138**, 368 (1924); vgl. diese Z. **66**, 283 (1925). — [6] Yaffe, R. P., and A. F. Voigt: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2503 (1952).

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Saarstr. 21

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck

Papierchromatographische Kationentrennungen. I

Die Trennung der Erdalkalichloride im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran—Wasser—Salzsäure*

Von
Heinrich Hartkamp und Hermann Specker

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1956)

Die Papierchromatographie ist mehr als andere Verfahren zur raschen und quantitativen Trennung zahlreicher Kationen im Mikrogramm- und Submikrogramm-Bereich geeignet. Bei universeller Anwendbarkeit und außerordentlich kleinem Substanzbedarf erfordert sie einen nur geringen Aufwand an Arbeit, Zeit und Material. Überdies gestattet sie auch nahe verwandte Elemente voneinander zu trennen. Man ist jedoch gezwungen, sich bei der Wahl des Laufmittels, von dessen Zusammensetzung der erzielbare Trenneffekt in erster Linie abhängt, auf zeitraubende Vorversuche oder auf zumeist empirische Angaben aus der Literatur zu

* Herrn Professor Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

stützen, da bisher nur wenige systematische Arbeiten über den Zusammenhang zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und der Zusammensetzung der Laufmittel bekannt geworden sind[5]. Wir haben deshalb Untersuchungen aufgenommen, die die papierchromatographischen Transportmechanismen verschiedener Kationen in verschiedenen Laufmittelsystemen aufklären sollen. Wir konnten schon früher zeigen, daß eine Reihe von Schwermetallkationen im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran—Wasser—Salzsäure sehr gut voneinander getrennt werden können[3]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das Verhalten der Erdalkali-Ionen in diesem Laufmittelsystem. Diese Elemente können im Mikrogrammbereich nach anderen Verfahren nur schwierig voneinander getrennt werden. Die bei anderen Ionen erzielten

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Laufmittel* (THF = Tetrahydrofuran)

Lfd. Nr. des Laufm.	Vol-% wäßr. HCl im Laufm.	Normalität d. wäßr. HCl	Mol-% THF im Laufm.	Mol-% H_2O im Laufm.	Mol-% HCl im Laufm.
1	15	12,27	57,0	33,2	9,9
2	15	11,16	56,9	34,3	8,9
3	15	9,90	56,7	35,4	7,9
4	15	8,67	56,6	36,5	6,9
5	15	7,44	56,5	37,6	5,9
6	15	6,21	56,3	38,7	4,9
7	15	5,02	56,3	39,7	4,0
8	15	3,73	56,2	40,8	3,0
9	15	2,47	56,1	41,9	2,0
10	15	1,22	56,1	43,0	1,0
11	30	12,27	35,7	49,6	14,7
12	30	11,16	35,6	51,1	13,4
13	30	9,90	35,4	52,7	11,8
14	30	8,67	35,3	54,4	10,3
15	30	7,44	35,2	56,0	8,8
16	30	6,21	35,1	57,6	7,3
17	30	5,02	35,0	59,1	5,9
18	30	3,73	34,9	60,7	4,4
19	30	2,47	34,8	62,3	2,9
20	30	1,22	34,7	63,8	1,5
21	70	12,27	9,0	70,2	20,9
22	70	11,16	9,0	72,1	18,9
23	70	9,90	9,0	74,3	16,7
24	70	8,67	9,0	76,5	14,5
25	70	7,44	9,1	78,5	12,4
26	70	6,21	9,1	80,6	10,3
27	70	5,02	9,1	82,6	8,3
28	70	3,73	9,1	84,7	6,2
29	70	2,47	9,2	86,8	4,1
30	70	1,22	9,2	88,8	2,0

Ergebnisse, die statistische Prüfung der R_f-Schwankungen und vergleichende Untersuchungen an anderen Laufmittelsystemen werden wir in späteren Mitteilungen behandeln, ebenso die daraus zu erschließenden Zusammenhänge mit allgemeinchemischen Erfahrungen.

Experimenteller Teil

Bei sämtlichen Erdalkalichromatogrammen wurden — mit Ausnahme der Laufmittelzusammensetzung — gleichbleibende Arbeitsbedingungen eingehalten. Wir erhielten so gut reproduzierbare R_f-Werte, deren Schwankungen auch bei zeitlich auseinanderliegenden Versuchen den Wert $\pm$ 0,05 nicht überschritten. In der Regel wurden relative Abweichungen von $\pm$ 2 bis 4% beobachtet.

Die Chromatogramme wurden auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2040b Gl (24×25 cm) aufsteigend in Weckgläsern von 2 l Inhalt, 25 cm Höhe und 10 cm innerem Durchmesser entwickelt. Von den Lösungen der Erdalkalichloride, die 10 mg Me^{2+}/ml enthielten, wurden mit einer Capillare Tropfen von etwa 1 μl im Abstand von 2,5 cm auf der Startlinie, 4 cm vom unteren Papierrand, aufgetragen. Die Bogen, auf denen die vorgegebene Steighöhe von etwa 15 cm durch einen Strich markiert war, wurden zylindrisch in schmale Polyäthylringe (8 cm⌀) gesteckt und in die Steiggefäße gestellt, auf deren Boden zuvor 100 ml-Bechergläser mit etwa 20 ml der jeweiligen Laufmittel gesetzt worden waren. Die Gefäße wurden dann mit doppelt durchbohrten Schliffdeckeln verschlossen. In der einen Bohrung befand sich ein Dreiweghahn, in der anderen ein Tropftrichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Gefäßes reichte. Der Trichter wurde mit 30 ml Laufmittel beschickt (Abb. 1). Die Gefäße wurden dann über den Dreiweghahn genau 4 min lang mittels Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dabei begann das Laufmittel im Becherglas zu sieden, so daß sich im ganzen Gefäß sehr rasch die Partialdrucke der einzelnen Laufmittelkomponenten einstellten. Danach wurde der Druck ausgeglichen und das Laufmittel aus dem Tropftrichter eingelassen. Die vorgegebene Steighöhe wurde — je nach Laufmittelzusammensetzung — in 1—15 Std erreicht. Die salzsäurereichen Laufmittel steigen wesentlich langsamer auf als die salzsäurearmen. Die Chromatogramme wurden bei Zimmertemperatur getrocknet, danach mit einer 1%igen Lösung von 8-Oxychinolin in Methanol besprüht und mit Ammoniak geräuchert. Die Flecken wurden im UV-Licht markiert.

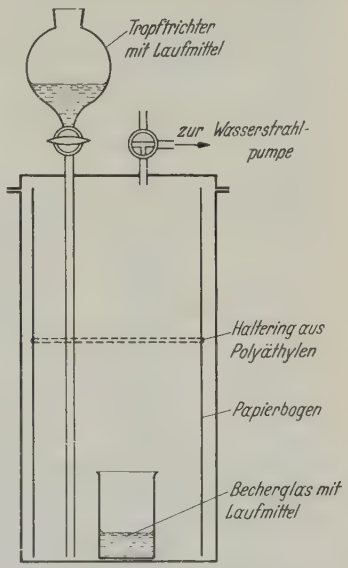


Abb. 1. Steiggefäß

In der Tab. 1 sind die Zusammensetzungen der von uns benutzten Laufmittel in Volumenprozenten und in Molprozenten dargestellt. Die molaren Zusammensetzungen wurden bei der graphischen Darstellung der R_f-Werte als Abszissenmaßstab bzw. als Parameter benutzt, weil sie nach unserer Meinung einen besseren Einblick in die eigentlichen Transportvorgänge gestatten als die Angabe von Volumenanteilen. Sie wurden durch Dichtemessung, Wägung und Titration bestimmt.

In der Tab. 2 und der Abb. 2 sind die R_f-Werte der Elemente Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium dargestellt, die mit den in Tab. 1 bezeichneten Laufmitteln erhalten wurden. Sie sind Mittelwerte aus 3—8 Einzelmessungen. Die Reihenfolge der R_f-Werte entspricht der Reihenfolge der Ionenpotentiale, wie es auch in anderen Laufmittelsystemen beobachtet wurde[1, 2, 4]. Die R_f-Werte der einzelnen Elemente steigen mit zunehmendem Wasser- und abnehmendem Tetrahydrofurangehalt des Laufmittels. Bei gleichbleibendem Tetrahydrofurangehalt ist die Salzsäurekonzentration von außerordentlichem Einfluß, und zwar steigen die R_f-Werte mit sinkendem Salzsäuregehalt und entsprechend zunehmendem Wassergehalt steil an, vor allem in den wenig Tetrahydrofuran enthaltenden Laufmitteln. Eine Ausnahme macht nur das Beryllium, das sich in tetrahydrofuranreichen Laufmitteln umgekehrt verhält. Das ist so zu verstehen, daß das Beryllium entsprechend seiner schwächer basischen Natur in tetrahydrofuranreichen Phasen, sofern sie genügend Salzsäure enthalten, auch als nicht-

Tabelle 2. *R_f-Werte der Erdalkalien im Laufmittelsystem THF—H_2O—HCl*

Lfde. Nr. d. Laufm.	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
1	0,470	0,121	0,023	<0,01	<0,01
2	0,507	0,130	0,031	<0,01	<0,01
3	0,483	0,131	0,029	<0,01	<0,01
4	0,490	0,141	0,029	<0,01	<0,01
5	0,486	0,126	0,044	0,011	<0,01
6	0,490	0,150	0,053	0,019	<0,01
7	0,464	0,153	0,062	0,025	~0,01
8	0,446	0,148	0,070	0,031	0,014
9	0,440	0,156	0,079	0,041	0,024
10	0,355	0,176	0,091	0,054	0,034
11	0,588	0,251	0,055	~0,01	<0,01
12	0,588	0,241	0,055	0,015	<0,01
13	0,643	0,285	0,074	0,019	<0,01
14	0,641	0,260	0,096	0,023	~0,01
15	0,649	0,311	0,129	0,045	0,016
16	0,670	0,348	0,179	0,067	0,026
17	0,689	0,366	0,201	0,097	0,045
18	0,685	0,378	0,239	0,133	0,064
19	0,687	0.423	0,286	0,168	0,091
20	0,693	0,503	0,376	0,240	0,151
21	0,741	0,676	0,325	0,130	<0,01
22	0,778	0,698	0,357	0,209	0,020
23	0,791	0,717	0,448	0,274	0,082
24	0,843	0,781	0,545	0,376	0,188
25	0,923	0,837	0,666	0,491	0,282
26	0,930	0,894	0,743	0,593	0,374
27	0,944	0,902	0,779	0,675	0,460
28	0,950	0,896	0,800	0,715	0,544
29	0,930	0,906	0,828	0,757	0,653
30	0,938	0,917	0,870	0,842	0,758

dissoziiertes Chlorid oder als Chlorokomplex transportiert werden kann, während es bei größeren Wassergehalten wie die anderen Erdalkalien vorzugsweise als Aquo-Ion läuft, und zwar um so leichter, je mehr Wasser im System enthalten ist. Der steile Anstieg der R_f-Werte mit sinkendem HCl-Gehalt des Laufmittels, besonders bei

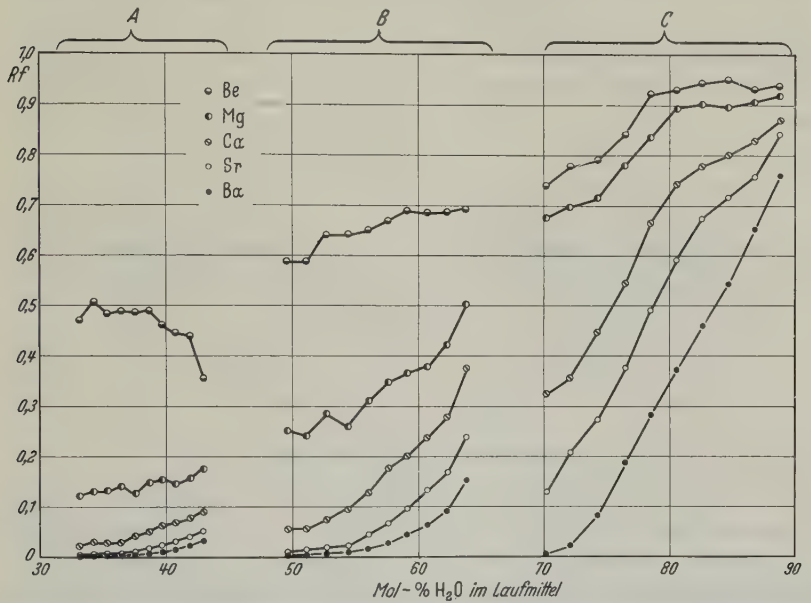


Abb. 2. R_f-Werte der Erdalkalien im System THF—H_2O—HCl als Funktion des Wasser- und des Tetrahydrofurangehaltes. Aufsteigende Methode; Schl. u. Sch.-Papier 2040b Gl; Zimmertemperatur; Ausgangslösungen $MeCl_2$ (~10 mg Me^{2+}/ml); A: 56,5 Mol-% THF; B: 35,0 Mol-% THF; C: 9,1 Mol-% THF

Barium und Strontium, stimmt mit der Erfahrung überein, daß die Löslichkeit der Chloride dieser Elemente in wäßriger Salzsäure mit abnehmender Säurestärke wächst. — Es ist somit leicht möglich, das Laufmittel den jeweiligen Anforderungen an Laufzeit und Trenneffekt weitgehend anzupassen. Für die vollständige gegenseitige Trennung sämtlicher Erdalkali-Ionen sind die in Tab. 1 eingerahmten Laufmittelzusammensetzungen besonders geeignet. Die zugehörigen R_f-Werte sind in Tab. 2 ebenfalls hervorgehoben.

Zusammenfassung

Systematische Untersuchungen über das papierchromatographische Verhalten der Erdalkalien im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran—Wasser—Salzsäure lassen den Transportmechanismus dieser Ionen erkennen. Dadurch wird es möglich, die Laufmittelzusammensetzung dem erstrebten Trenneffekt entsprechend zu wählen. Für die Trennung sämtlicher Erdalkalien eignen sich besonders Gemische mit 30 Vol-% 1,2—3,7 n Salzsäure in Tetrahydrofuran und Gemische mit 70 Vol-% 7,4—12 n Salzsäure in Tetrahydrofuran.

Literatur

[1] Burstall, F. H., G. R. Davies, R. P. Linstead and R. A. Wells: J. chem. Soc. (London) **1950**, 516; vgl. diese Z. **137**, 36 (1952/53). — [2] Erlenmeyer, H., H. v. Hahn u. E. Sorkin: Helv. chim. Acta **34**, 1419 (1951); vgl. diese Z. **137**, 123 (1952/53). — [3] Hartkamp, H., u. H. Specker: Naturwissenschaften **42**, 534 (1955). — [4] Lederer, M.: Vortragstagung Mikrochemie. Wien 1955. — [5] Sommer, G.: diese Z. **147**, 241 (1955); **151**, 336 (1956).

Dipl. Chem. H. Hartkamp, Privatdozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Lehrstuhl für Wasserchemie der Techn. Hochschule Karlsruhe

Die jodometrische Dead-stop-Chlorbestimmung und die Chlorcolorimetrie in der Wasserchemie*

Von

Josef Holluta und **Heinz Meissner**

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. Mai 1956)

Allgemeines

Bei der Desinfektion des Wassers mit Chlor, die heute fast ausschließlich nach dem indirekten Verfahren erfolgt, muß zwecks richtiger Dosierung des Entkeimungsmittels zunächst der Chlorbedarf des Wassers bestimmt werden. Bei Festlegung des Chlorüberschußes, der vollständige Keimtötung innerhalb einer bestimmten Zeit gewährleisten soll, sind der p_H-Wert, die Wassertemperatur und der Zustand des Rohrnetzes zu berücksichtigen[1,2]. Häufig ist auch die Ermittlung der noch vorhandenen Mengen an wirksamem Chlor an verschiedenen Stellen des Rohrnetzes erforderlich. Abgesehen von der sogenannten Hochchlorung werden dem Trinkwasser 0,3 bis etwa 2,0 mg/l Chlor zugesetzt, wobei bei der analytischen Kontrolle der fallweise noch vorhandenen Chlorüberschüsse eine Genauigkeit von $\pm$ 0,01 mg/l erreicht werden sollte. Die Chlorbestimmung soll dabei einfach, zuverlässig, empfindlich und rasch auch von Nichtchemikern vorgenommen werden können.

Diesen Bedingungen entsprechen am besten colorimetrische Methoden, die auf der Eigenschaft des Chlors beruhen, organische Farbstoffe zu entfärben oder andere organische Substanzen zu gefärbten Verbindungen zu oxydieren. Die dabei verwendeten Reaktionen sind nicht typisch für freies Chlor oder Unterchlorigsäure, doch stört dieser Umstand in der Wasserpraxis kaum, da in dem zu untersuchenden Wasser in der Regel keine anderen Stoffe vorhanden sind, die gleichartig reagieren könnten.

---

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstage gewidmet.

Tabelle 1. *Vergleich colorimetrischer und jodometrischer Chlorbestimmungen*

o-Tolidin-Methoden					p-Phenylendiamin nach HAASE u. GAD	Methylorange nach GAD u. PRIEGNITZ	Jodometrisch, 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung
Farbvergleichslösungen			Farbscheiben				
nach ELLMS u. HAUSER	nach SCOTT		Hellige 3060/63 b	Amerik. Gerät			
	alt	neu					
Milligramm/Liter freies Chlor gefunden							
0,02	0,03	0,01	0,01	0,0	0,01	0,03	0,00
0,12	0,11	0,09	0,05—0,10	0,1	0,11	0,16	0,00
0,23	0,16	0,20	0,15	0,2	0,21	0,24	0,00
0,27	0,17	0,29	0,15—0,20	0,2	0,25	0,30	0,32
0,30	0,18	0,30	0,30—0,40	0,2	0,28	0,34	0,39
0,40	0,20	0,40	0,30	0,3	0,40	0,46	0,43
0,45	0,22	0,45	0,40	0,3	0,40	0,62	0,60

Die jodometrische Chlortitration wird in der Praxis nur für Chlormengen über 0,5—1 mg/l benützt.

Bei den gebräuchlichsten colorimetrischen Chlorbestimmungen erfolgt der Farbvergleich mit haltbaren Lösungen, Farbscheiben oder Farbkeilen, die geeicht werden müssen. Es ist aber besonders schwierig, Chlorlösungen genau bekannten, sehr geringen Chlorgehaltes durch Verdünnen herzustellen, weil dabei stets mehr oder weniger große Chlorverluste eintreten, sei es durch Flüchtigkeit des Chlors, sei es durch eine geringe Chlorzehrung des Wassers, gegebenenfalls durch Verunreinigungen der Laboratoriumsluft. Es gibt zudem heute keine einfache Analysenmethode, die es erlaubte, absolute Messungen von Chlorkonzentrationen in der Größenordnung von wenigen hundertstel mg/l exakt genug auszuführen. Wir haben daher zunächst versucht, eine Reihe heute gebräuchlicher colorimetrischer Chlorbestimmungsmethoden untereinander zu vergleichen. Es waren dies die o-Tolidinmethode mit den Vergleichslösungen nach ELLMS u. HAUSER[4] ($CuSO_4 + K_2Cr_2O_7$) und SCOTT[16] ($K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$), mit dem Hellige Komparator, Farbscheibe 3060/63 b, und mit einem amerikanischen Farbscheibengerät, die Dimethyl-p-phenylendiamin-Methode nach HAASE u.

Gad[11] und die Methylorange-Methylrot-Methode für sehr geringe Chlormengen nach Gad u. Priegnitz[7]. Daneben wurde auch unter sorgfältiger Gleichhaltung aller Versuchsbedingungen jodometrisch in saurer Lösung mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung mikrotitriert. Die Vergleichslösungen befanden sich in besonders für diesen Zweck hergestellten Ampullen aus möglichst farblosem Glas von gleicher Größe und Gestalt. Verwendet wurde eine durch Einleiten von Chlor in doppelt destilliertes Wasser hergestellte Stammlösung, deren Verdünnung mit aller Sorgfalt mit dem gleichen, so gut wie zehrungsfreien doppelt destillierten Wasser erfolgte. Die Ergebnisse der Messung zeigt Tab. 1 (S. 113).

Die in Tab. 1 zutagetretenden Differenzen sind recht erheblich. Sie sind nicht allein bedingt durch die Methoden selbst, sondern werden mitbeeinflußt durch die Fehler, die bei der Herstellung der so stark verdünnten Chlorlösungen unvermeidlich sind. Die Tabelle zeigt auch, daß die jodometrische Chlorbestimmung in großen Verdünnungen versagt, weil die Entfärbung der Stärke-Jod-Verbindung nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit erkennbar ist.

Das gilt analog auch für andere volumetrische Methoden. Überprüft wurden die Arsenit-Methode nach Gay-Lussac[8] und deren Modifikation nach Györy[10], sowie die Wasserstoffperoxyd-Methode nach Rupp u. Mitarb.[15]. Das erstgenannte Verfahren beruht auf dem Vorgang:

$$AsO_3^{3-} + Cl_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \qquad (1)$$

Györy arbeitet mit Überschuß an Arsenit, der nach

$$BrO_3^- + 3\,AsO_3^- \quad = 3\,AsO_4^- + Br^-, \qquad (2)$$
$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O \qquad (3)$$

zurücktritriert wird, wobei das erst nach vollständiger Oxydation des Arsenits freiwerdende Brom zugesetztes Methylorange zerstört. Der dritten genannten Methode liegt die Reaktion:

$$Cl_2 + 2\,OH^- + H_2O_2 = 2\,Cl^- + O_2 + 2\,H_2O \qquad (4)$$

zugrunde, wobei das nicht verbrauchte OH^- zurücktitriert wird. Das Ergebnis der Überprüfung zeigt Tab. 2. Man sieht, daß auch hier, wo die Verdünnungs- und Zehrungsverluste bei den verwendeten höheren Konzentrationen nicht so stark hervortreten, die Analysendifferenzen erheblich sind, und daß diese Methoden nur bis zu Chlorkonzentrationen von größer als 0,5 mg/l anwendbar sind. Dabei ist die Methode von Gay-Lussac in ihrer Genauigkeit insofern von uns verbessert worden, als mit einem Arsenitüberschuß gearbeitet worden ist, der mit Jodlösung zurücktitriert wurde.

Im Ganzen geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß eine Chlorbestimmungsmethode notwendig ist, die auch kleinste Mengen Chlor bis zu einigen Gamma je Liter herab zu ermitteln gestattet. Mit Hilfe

Tabelle 2. *Vergleich volumetrischer Chlorbestimmungen*

Jodometrische Titration mit Stärke	Modifiziertes Arsenitverfahren nach Gay-Lussac	Arsenit-Bromat-Titration nach György	Alkalimetr. Titration mit H_2O_2 nach Rupp u. Mitarb.
Milligramm/Liter Chlor gefunden			
175,70	173,40	170,40	171,60
88,04	85,20	74,50	85,20
44,34	44,20	17,80	42,60
17,00	16,90	2,80	17,00
8,50	8,30	—	8,50
1,70	1,40	—	1,76
1,28	1,05	—	1,26
0,89	0,70	—	0,80
0,40	0,40	—	0,50

dieser Methode ist dann die genaue Eineichung der Farbskalen für die Chlorcolorimetrie möglich. Dadurch wird die Genauigkeit und Leistungsfähigkeit der empfindlichen colorimetrischen Methoden stark erhöht. Bei genauer Festlegung der Arbeitsvorschriften wird es so möglich, im Wasserwerksbetrieb jederzeit reproduzierbare Analysenwerte zu erhalten. Volle Keimtötung bei minimalen Chlorüberschüssen ist gewährleistet und die Ursache zahlreicher Streitfälle beseitigt.

Wie haben versucht, eine solche exakte Mikromethode zur Bestimmung von Chlor auf jodometrischer Grundlage zu entwickeln, da das Verfahren von Rupp trotz etwa gleicher Genauigkeit wegen der ja beim Wasser stets wechselnden p_H-Werte weniger geeignet schien. Die modifizierte Methode von Gay-Lussac ist im Grunde auch jodometrisch. Das Verfahren von György scheidet aus. Es galt, eine genaue Endpunktsbestimmung zu erreichen, die sehr verdünnten Titrationslösungen zu stabilisieren und während der Titration Chlorverluste zu vermeiden. Genaueste Gleichhaltung der Versuchsbedingungen und Ausschaltung aller von außen kommenden Störungsursachen waren erforderlich. Nach Versuchen, die genaue Endpunktsbestimmung potentiometrisch zu erreichen, zeigte sich als günstigster Weg die Entwicklung einer Dead-stop end-point-Methode.

Die jodometrische Dead-stop-end-point-Bestimmung des Chlors

Wird nach Foulk u. Bawden[5] an ein blankes Platin-Elektrodenpaar, das in eine Jodid und Jod enthaltende Lösung taucht, eine Spannung von 10—20 mV angelegt, so beobachtet man einen Stromfluß. Titriert man nun diese Lösung unter ständigem Rühren mit einer $Na_2S_2O_3$-Lösung, so wird der Stromfluß entsprechend der abnehmenden Jod-Konzentration immer kleiner, bis er am Äquivalenzpunkt, wenn also kein freies Jod mehr in Lösung ist, völlig aufhört. Die Anwesenheit von Jodid-Ionen von Beginn der Reaktion an ist dabei notwendig.

Die genannten Autoren nehmen an, daß beim Anlegen der Spannung an die Elektroden deren Polarisation durch die gleichzeitige Anwesenheit von Jod und Jodid

verhindert wird. Ist jedoch im Verlauf der Titration alles Jod zu Jodid reduziert worden, so tritt sofort eine Polarisation der Kathode auf, die jeden Stromfluß verhindert.

Bei der Titration von Thiosulfat durch Jodid-Jodatlösung verläuft der Vorgang spiegelbildlich: die Kathode ist solange polarisiert, bis am Äquivalenzpunkt die erste Spur überschüssigen Jods diesen Zustand aufhebt (polarisation end point). Böttger u. Forche[1] lehnen diese Erklärung ab, da ihrer Meinung nach bei der äußerst geringen Spannung eine Gasbedeckung der Elektroden nicht erfolgen kann. Stone u. Scholten[17] sehen die Ursache des Effektes in einfachen Redoxvorgängen an den Elektroden.

Man versteht in der Wasserchemie unter *„freiem wirksamen Chlor"* neben gelösten Chlormolekülen auch gemäß der Hydrolysengleichung

$$Cl_2 + H_2O = H^+ + Cl^- + HOCl \qquad (5)$$

entstandene Unterchlorigsäure und ihr Ion. Mit *„gebundenem wirksamen Chlor"* bezeichnet man das gegebenenfalls in Form von Aminen (NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, R-NHCl) vorhandene Chlor, das, wenn auch gehemmt, noch immer keimtötend wirkt. In den weitaus meisten praktischen vorkommenden Fällen interessiert zunächst das gesamte wirksame Chlor. Da starke Säuren aus den Aminen das Chlor meist in Form von HOCl freimachen, ist die jodometrische Bestimmung des gesamten wirksamen Chlors in saurer Lösung leicht möglich.

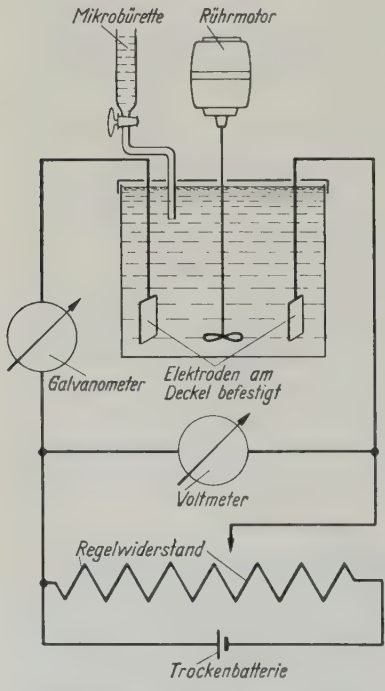


Abb. 1.
Schaltschema für die Dead-stop-Titration

Wir haben wie bei den bisherigen Untersuchungen zur Herstellung der Stammlösung des Chlors nahezu zehrungsfreies, doppelt aus Quarzgefäßen destilliertes Wasser benützt. Die folgende Versuchsanordnung ist verwendet worden:

Über einen Regelwiderstand (Potentiometer) von etwa 2000 Ohm ist der Strom einer Blockbatterie mit einer Spannung von 4,5 V kurzgeschlossen. Von diesem Hauptstromkreis kann ein Nebenstromkreis so abgezweigt werden, daß über ein sehr empfindliches Galvanometer an zwei in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchende Elektroden eine schwache Spannung, die Vorspannung von wenigen hundertstel bis zehntel Volt, angelegt werden kann. Sie wird durch ein im Nebenschluß geschaltetes Voltmeter gemessen. Abb. 1 zeigt die Schaltskizze.

Verwendet wurde ein Multiflexspiegelgalvanometer Type Nr. 3 von B. Lange, Berlin, mit einer Höchstempfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm und zwei weiteren Bereichen von $2 \cdot 10^{-8}$ bzw. $2 \cdot 10^{-7}$ A/mm. Sein Eingangswiderstand betrug 5000 Ohm.

Zur Spannungsmessung diente ein Millivoltmeter der Firma Siemens & Halske, das auf verschiedene Empfindlichkeitsbereiche einstellbar war. Der niedrigste betrug 0—240 mV.

Die zu untersuchende Lösung befand sich in einem abdeckbaren Becherglas von 400 ml Inhalt, in die zwei blanke Platinelektroden von je $0{,}5 \times 0{,}5$ cm $= 0{,}25$ cm² Fläche tauchten. Vorteilhaft ist, das Becherglas auf ein Gestell mit ausziehbarer Bodenplatte zu stellen. Die Titration erfolgte mit in 1/100 je ml geteilten Mikrobüretten.

Zur Titration wurden 0,001 n $Na_2S_2O_3$- bzw. KJO_3-Lösungen verwendet. Für die Versuche ist weiter eine 2%ige KJ-Lösung, 0,1 n Schwefelsäure und eine Stammlösung von reinster HOCl notwendig.

Vorversuche hatten nachstehendes Ergebnis:

Um in einem Reaktionsvolumen von 200—250 ml auch bei kleinsten Jodmengen noch ausreichend meßbare und reproduzierbare Galvanometerausschläge zu erhalten, die sich rasch einstellen, muß eine Vorspannung von etwa 100—200 mV an die Elektroden angelegt werden. Die Ausschläge steigen bei gleichem Jodgehalt mit steigender Jod-Ionenkonzentration. Als Rührmotor muß ein spannungsunabhängiger Induktionsläufer gewählt werden, da anderenfalls Schwankungen im Galvanometerausschlag eintreten. Die Rührgeschwindigkeit muß während der Messung konstant gehalten werden.

Abweichend von den Feststellungen von Foulk u. Bawden, die mit ganz geringen Vorspannungen von etwa 15 mV arbeiteten, geht der Ausschlag des Galvanometers bei einer angelegten Spannung von 100 bis 300 mV nach beendeter Titration nicht auf Null zurück. Auch in schwefelsauren KJ-Lösungen stellt sich ein *Blindwert* ein, der mit steigender Vorspannung steigt. Er ist schon bei 50 mV bemerkbar und abhängig von der H_2SO_4- und J^--Konzentration. Von einem Zusatz von 20 ml 0,1 n Schwefelsäure zu 200 ml Lösung an, entsprechend einer 0,01 n Schwefelsäure im Reaktionsgemisch, ändert er sich nicht mehr, auch nicht bei einer Steigerung der Säurekonzentration auf das Fünffache.

Dagegen ist der Blindwert der J^--Konzentration ungefähr proportional. Das bedeutet, daß man sich für die Titration auf einen bestimmten Zusatz von KJ festlegen muß. Eine merkliche Änderung mit der Temperatur zeigt sich erst oberhalb 30° C.

Eingeleitete Luftgase, also N_2, O_2 oder CO_2, beeinflußen den Blindwert nicht. H_2 verursacht dagegen kurzzeitig starke Ausschläge am Galvanometer gegen den Nullpunkt.

Bei wiederholter Beanspruchung ermüden die Elektroden. Derartige Erscheinungen und bleibende, nur schwer wieder zu beseitigende Veränderungen an den Elektroden treten jedoch nur beim Vorhandensein gewisser Schwermetallspuren wie Fe, Mn, Cu und Pb ein. Sie führen zu Verschiebungen des Blindwertes, die bei entsprechender Beachtung jedoch die Endpunktsbestimmungen nicht weiter stören. So veränderte Elektroden werden durch Stehenlassen in reinster verdünnter H_2SO_4 bei fallweisem Rühren gereinigt. Man bewahrt die nicht benützten Elektro-

den ferner am besten in destilliertem Wasser auf. Der Elektrodenabstand hat kaum einen Einfluß auf den Blindwert.

Das Vorhandensein des Blindwertes bedeutet, daß bei der höheren, bei unseren Versuchen angewandten Vorspannung ein Reststrom fließt unter Bedingungen, unter denen das System stromlos sein sollte. Zur Erklärung dieser Tatsache sollen nun einige *theoretische Überlegungen* angestellt werden, die über das hier vorliegende Problem hinaus auch allgemeine Bedeutung für die Dead-stop-Mikrojodometrie haben.

Durch das Anlegen einer Spannung in der von uns benützten Größenordnung an in sehr verdünnte Salzsäure tauchende Elektroden tritt bekanntlich deren Polarisation ein. Unterhalb der Zersetzungsspannung kommt es zu keinem Stromfluß. Steigt der Gasdruck an den Elektroden, so muß aber Diffusion in die Lösung stattfinden. Der Gasdruck an den Elektroden kann also nur aufrechterhalten werden, wenn dort neues Gas abgeschieden wird. Dies ist wieder vom Stromfluß abhängig. Die Stromstärke I für eine Vorspannung von 0,3 V in einer sehr verdünnten Salzsäure, wenn also der Vorgang

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \tag{6}$$

der angelegten Spannung entgegenwirkt, ergibt sich zu

$$0{,}3 = E^\circ_{Cl_2} - E^\circ_{H_2} - \frac{RT}{F} \ln c_{HCl} + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}. \tag{7}$$

(E° = Normalpotentiale, c = Konzentration (Mol/ml), p = Partialdrücke, F = 96500 Coul/Mol, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur).

Für p_{H_2} erhält man durch Einsetzen der bekannten Zahlenwerte $7 \cdot 10^{-22}$ atm. Die Stärke eines Diffusionsstromes vom Druckgefälle $7 \cdot 10^{-22}$ atm beträgt:

$$I = \frac{D_q F}{\delta} \cdot \frac{p_{H_2}}{RT} = 10^{-23}\ A. \tag{8}$$

Dabei ist für den Diffusionskoeffizienten $D = 2 \cdot 10^{-5}$, für $q = 1\ cm^2$ und für die Dicke der Diffusionsschicht $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$ cm eingesetzt worden.

Ist Chlor im Überschuß vorhanden, so kann atomarer Wasserstoff nach

$$2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H \tag{9}$$

an der Kathode gar nicht beständig bleiben, denn er wird nach

$$2\,H + Cl_2 = 2\,H^+ + 2\,Cl^- \tag{10}$$

sofort umgesetzt. Im Kathodenraum verläuft also in Summe der Vorgang:

$$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-, \tag{11}$$

dem an der Anode der umgekehrte Prozeß

$$2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^- \tag{12}$$

entspricht. Es entsteht also ein Konzentrationsgefälle von Cl_2 in Richtung der Kathode und von Cl^- zur Anode. Eine Konzentrationskette Cl_2/Cl^- wird sich ausbilden, wobei beim Rühren in der Nähe der Elektroden NERNSTsche Diffusionsschichten von der Dicke δ sich ausbilden werden. Beim Vorhandensein von Fremdelektrolyten ergibt sich für die Spannungsdifferenz der Konzentrationskette:

$$\Delta E = 0{,}059 \log \frac{[Cl^-]_K \cdot \sqrt{[Cl_2]_A}}{[Cl^-]_A \cdot \sqrt{[Cl_2]_K}}. \tag{13}$$

Herrschen im Lösungsinnern die Konzentrationen $[Cl_2]$ im Überschuß und $[Cl^-]$, so erhält man, da die Diffussionsströme für alle vier Teilvorgänge gleich sein müssen, für die Stromdichte i im Amp/cm²:

$$i = \frac{FD_{Cl^-}}{\delta}([Cl^-]_K - [Cl^-]) = \frac{FD_{Cl^-}}{\delta}([Cl^-] - [Cl^-]_A) \tag{14a}$$

$$i = \frac{2FD_{Cl_2}}{\delta} = ([Cl_2] - [Cl_2]_K) = \frac{2FD_{Cl_2}}{\delta}([Cl_2]_A - [Cl_2]). \tag{14b}$$

Berechnet man daraus die Konzentrationen an den Elektroden und setzt in (13) ein, so erhält man:

$$\Delta E = 0{,}029 \log \frac{\left([Cl^-] - \frac{i\delta}{FD_{Cl^-}}\right)^2 \left([Cl_2] - \frac{i\delta}{FD_{Cl_2}}\right)}{\left([Cl^-] + \frac{i\delta}{FD_{Cl^-}}\right)^2 \left([Cl_2] + \frac{i\delta}{FD_{Cl_2}}\right)}. \tag{15}$$

(15) gibt eine Beziehung zwischen E, i bzw. I und Cl_2. Für die jodometrische Titration, wenn also J_2 an Stelle von Cl_2 vorhanden ist, ist aber noch das Gleichgewicht

$$J_2 + J^- = J_3^- \tag{16}$$

zu berücksichtigen, dessen Konstante K nach JONES u. KAPLAN[13] bei 25° C 714 beträgt. Setzt man noch

$$D_{J_3^-} = 0{,}7\, D_{J_2}, \tag{17}$$

berechnet die Diffusionsstromdichten analog wie oben und setzt in die Gl. (13) analoge Gleichung

$$\Delta E = 0{,}059 \log \frac{[J^-]_K \cdot \sqrt{[J_2]_A}}{[J^-]_A \sqrt{[J_2]_K}} \tag{19}$$

ein, so erhält man:

$$\Delta E = 0{,}029 \cdot \log \frac{\left\{[J_2](0{,}7\,K[J^-] + 1) + \frac{2i\delta}{D_{J_2}F}\right\} \cdot \left\{0{,}7\,K\left([J^-] + \frac{2i\delta}{3D_{J^-}F}\right) + 1\right\}}{\left\{[J_2](0{,}7\,K[J^-] + 1) - \frac{2i\delta}{D_{J_2}F}\right\} \cdot \left\{0{,}7\,K\left([J^-] - \frac{2i\delta}{3D_{J^-}F}\right) + 1\right\}} \cdot \frac{\left(\frac{2i\delta}{3D_{J^-}F} + [J^-]\right)^2}{\left([J^-] - \frac{2i\delta}{3D_{J^-}F}\right)^2}. \tag{20}$$

$[J^-]$ ist unter den Bedingungen der Titration etwa $5 \cdot 10^{-3}$. $2i\delta/(3 D_{J^-} \cdot F)$ beträgt dagegen 0,0023 i und ist bei den sehr geringen Stromstärken gegen $[J^-]$ stets vernachlässigbar. Man kann daher setzen:

$$\left([J^-] + \frac{2i\delta}{3 D_{J^-} \cdot F}\right) = \left([J^-] - \frac{2i\delta}{3 D_{J^-} \cdot F}\right) \tag{21}$$

und erhält an Stelle von Gl. (20):

$$\Delta E = 0{,}029 \log \frac{[J_2]\,(0{,}7\,[J^-]\,K + 1) + \frac{2i\delta}{D_{J_2} F}}{[J_2]\,(0.7\,[J^-]\,K + 1) - \frac{2i\delta}{D_{J_2} F}}. \tag{22}$$

Werden in Gl. (22) der Zahlenwert für K und für $[J^-] = 5{,}2 \cdot 10^{-3}$ eingesetzt, so folgt:

$$\Delta E = 0{,}029 \log \frac{\frac{3{,}61\,[J_2] \cdot D_{J_2} \cdot F}{2\delta} + i}{\frac{3{,}61\,[J_2] \cdot D_{J_2} \cdot F}{2\delta} - i}. \tag{23}$$

Führt man für $3{,}61\, D_{J_2} F/2\,\delta = a$ und für $10^{\frac{\Delta E}{0{,}029}} = b$ ein, so resultiert die einfache Beziehung

$$i = a\,[J_2]\,\frac{b-1}{b+1}. \tag{24}$$

Setzt man für Δ E die Werte von 1—300 mV und berechnet b— 1/b + 1, so ergeben sich folgende Zahlen:

Δ E (mV):	1	2	5	10	20	50	100	200	300
b—1/b+1:	0,04	0,08	0,20	0,38	0,96	0,96	0,999	1,00	1,00.

Überschreitet also Δ E 100 mV, so wird (b—1)/(b+1) konstant und gleich 1; i erreicht dann einen Grenzwert. Es wird unabhängig von der der Polarisationsspannung und allen Schwankungen. Das ist für die elektrometrische Mikrotitration sehr wichtig und erklärt die gefundene Tatsache, daß erst oberhalb einer Vorspannung von 100 mV die Blindwerte reproduzierbar werden.

Für die Stromstärke des Grenzstromes I_g gilt daher nach Gl. (23) und (24)

$$I_g = \frac{3{,}61\, D_{J_2} \cdot F}{2\delta}\,[J_2] = 0{,}19\,[J_2]. \tag{25}$$

Sie beträgt für verschiedene Jodkonzentrationen:

$[J_2]$:	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	10^{-6}	Mol/l
I_g:	0,019	0,0095	0,0019	0,0002	mA

und ist von der Stärke δ der Diffusionsschicht, damit aber auch in gewissem Maße von der Rührgeschwindigkeit abhängig, die somit während der Titration nicht geändert werden darf.

Wird die jodhaltige Lösung mit $Na_2S_2O_3$ titriert, so sinkt die J_2-Konzentration und damit I_g ab. Für $[J_2] = 0$, also im theoretischen Äquivalenzpunkt, sollte das System stromlos sein.

Ein Überschuß an $S_2O_3^{2-}$ bedingt aber neue Reaktionen an den Elektroden. $S_2O_3^{2-}$ reduziert an der Anode durch die angelegte Spannung freiwerdendes J_2 sofort und wird dabei zu $S_4O_6^{2-}$ oxydiert. Ein Überschuß an $S_2O_3^{2-}$ kann also zu neuerlichem geringem Stromanstieg führen, was über 100 mV zunächst zu Schwankungen des Galvanometerzeigers in der Nähe des Titrationsendpunktes, später zu Ausschlägen von 3—4 Skalenteilen Anlaß gibt, die bei Unterbrechung der $Na_2S_2O_3$-Zugabe bis auf den Blindwert zusammensinken.

Nach THEATCHER[18] verläuft der Vorgang:

$$2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ e^- \tag{26}$$

nur in nahezu neutraler Lösung reversibel. Es ist wahrscheinlich, daß bei niedrigen p_H-Werten Schwefelabscheidung nach

$$S_2O_3^{2-} + H^+ = HSO_3^- + S \tag{26}$$

erfolgt, was zur Inaktivierung der Anode führen würde.

Um den Blindwert zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß bei der hohen Empfindlichkeit der elektrometrischen Titration die Restjodmengen in der Größenordnung der Gleichgewichtskonzentration des freien Jods der Titrationsreaktion liegen können. Für dieses Gleichgewicht gilt:

$$K\ (25°\ C) = \frac{[J^-]^2 \cdot [S_4O_6^{2-}]}{[J_2]\,[S_2O_3^{2-}]^2} = 1{,}3 \cdot 10^{12}. \tag{27}$$

Setzt man entsprechend unseren Versuchsbedingungen

$$[J^-] = 5{,}2 \cdot 10^{-3};\quad [S_4O_6^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5};\quad [S_2O_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-8}$$

und berechnet die Gleichgewichtskonzentration $[J_2]$, so erhält man $4 \cdot 10^{-8}$. I_g berechnet sich für diesen Wert zu $8 \cdot 10^{-9}$ A. Das entspricht einem Galvonometerausschlag von rund 4 Teilstrichen, der also in der Größenordnung der gemessenen Blindwerte liegt.

Der gemessene Blindwert kann also auf die Lage des Gleichgewichtes (27) sowie auch darauf zurückzuführen sein, daß in der vorgelegten sauren KJ-Lösung stets etwas freies Jod vorhanden ist und die Bildung von J_3^- nach Gl. (16) für eine Depolarisation der Anode sorgt. Auch der dominierende Einfluß der Jodidkonzentration auf die Höhe des Blindwertes wird so verständlich.

Im Konzentrationsbereich von 10^{-4}—10^{-5} n Jodlösungen als Mikromethode ist die Dead-stop-Jodometrie von FOULK u. BAWDEN unseres Wissens noch nicht angewandt worden. Es müssen hierzu 0,001 n $Na_2S_2O_3$-Lösungen verwendet werden. Deshalb waren erst Versuche zur

Stabilisierung so hoch verdünnter Maßlösungen auszuführen, denn ihr Titer ändert sich innerhalb eines Monats sehr erheblich. Im Winter sank er auf etwa die Hälfte, im Sommer schon nach 18 Tagen auf Null ab. Kohlensäure konnte, wie besondere Versuche ergaben, dafür nicht verantwortlich gemacht werden.

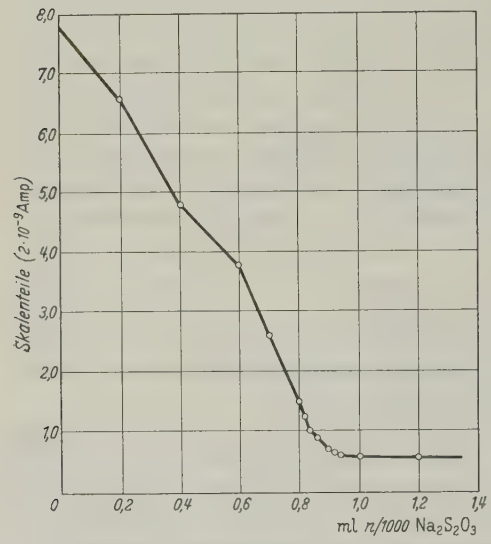


Abb. 2. Mikro-Jodtitration; Verlauf

Es zeigte sich, daß Zusatz von 1 ml Chloroform oder 2 Plätzchen NaOH p. a. je Liter zur Stabilisierung hinreichten. Die Lösungen änderten dann auch in 3 Monaten ihren Titer nicht. Sublimatzusatz war weniger wirksam. Trotzdem wurden, weil die Titerstellung der Lösungen vorerst mit Stärke als Indicator an einer 0,1 n Stammlösung vorgenommen

Tabelle 3. *Dead-stop-Mikrotitration von Jodlösungen*

Versuchsreihe		Parallelversuche 1	2	3	4	Mittelwerte
1	mg/l J_2	12,52	12,67	12,78	12,89	12,71
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,19	— 0,04	+ 0,07	+ 0,18	
2	mg/l J_2	13,78	13,80	13,91	—	13,83
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	+ 0,05	+ 0,03	— 0,08	—	
3	mg/l J_2	6,74	6,32	6,50	6,39	6,49
	Diff.: Mittwel.-Meßw.:	+ 0,25	+ 0,17	— 0,01	— 0,10	
4	mg/l J_2	5,98	5,99	5,94	—	5,97
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,01	— 0,02	+ 0,03	—	
5	mg/l J_2	1,82	1,70	1,34	1,57	1,61
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,21	— 0,09	+ 0,27	+ 0,04	
6	mg/l J_2	1,32	1,32	1,31	—	1,32
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	± 0,0	± 0,0	+ 0,01	—	
7	mg/l J_2	0,146	0,146	0,184	—	0,159
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	+ 0,013	+ 0,013	— 0,025	—	
8	mg/l J_2	0,118	0,124	0,124	—	
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	+ 0,04	— 0,02	— 0,02	—	0,122

worden ist, für die ersten Grundversuche täglich sorgfältig frisch bereitete Titrationslösungen verwendet. Die Tab. 3 gibt deren Ergebnisse wieder. Abb. 2 zeigt einen Titrationsverlauf.

Der Titrationsverlauf ist gegen Titrationsende nicht inmmer ganz störungsfrei. Es empfiehlt sich, besonders bei mangelnder Übung, die Aufnahme einer Titrationskurve und langsame Zugabe der letzten Tropfen der Titrationslösung in Abständen von mindestens ½ min.

Die Ergebnisse der Tab. 3 könnten im ganzen gesehen befriedigen, doch treten noch immer vereinzelt höhere Fehlwerte auf, deren Ursache nicht unmittelbar ersichtlich ist. Die Fehler nehmen nicht mit steigender Verdünnung zu und sind auch nicht mit Jodverlusten zu erklären. Bei der Kleinheit der bestimmten Jodmengen bleibt überdies keine andere Möglichkeit der Kontrolle als der Vergleich der Ergebnisse von rasch hintereinander ausgeführten Parallelbestimmungen der gleichen Jodlösung, die dabei in verschlossener Flasche möglichst vor allen Jodverlusten geschützt aufbewahrt wird.

In sehr verdünnter Lösung ist Chlor wesentlich flüchtiger als Jod. Aliquote Mengen der gleichen sehr verdünnten Chlorlösung hintereinander innerhalb 1 Std titriert ergaben 0,31; 0,23 und 0,18 mg/l Chlor. Weitere Messungen zeigten überdies eine Abhängigkeit der Chlorverluste während der Titration von Rührgeschwindigkeit, Temperatur und in geringem Ausmaß auch von der Belichtungsstärke. Um solche Verluste zu

Tabelle 4. *Dead-stop-Mikrotitration von gechlortem Wasser*

Versuchsreihe		Parallelversuche 1	2	3	Mittelwerte
9	mg/l Cl_2	3,37	3,39	3,38	3,38
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	+ 0,01	— 0,01	± 0,0	
10	mg/l Cl_2	2,03	2,02	1,90	1,98
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,05	— 0,04	— 0,08	
11	mg/l Cl_2	1,11	1,09	1,08	1,09
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,02	± 0,0	+ 0,01	
12	mg/l Cl_2	0,705	0,701	0,692	0,699
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,06	— 0,02	+ 0,07	
13	mg/l Cl_2	0,399	0,341	0,330	0,337
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,002	— 0,004	+ 0,007	
14	mg/l Cl_2	0,075	0,073	0,119	0,089
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	+ 0,014	+ 0,016	— 0,030	
15	mg/l Cl_2	0,053	0,036	0,055	0,048
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,005	+ 0,012	— 0,007	
16	mg/l Cl_2	0,046	0,037	0,037	0,040
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,006	+ 0,003	+ 0,003	

vermeiden, sind bei den folgenden Versuchen reinste, auf pH 9 abgepufferte Lösungen von Unterchlorigsäure verwendet worden. Die Stammlösung wurde durch Destillation einer konzentrierten Chlorlösung erhalten, die durch Einleiten von Chlorgas in eine wäßrige Aufschlämmung von frisch gefälltem $CaCO_3$ dargestellt worden war. Tab. 4 (S. 123) zeigt die Ergebnisse der Titration sehr verdünnter Lösungen von HOCl. Es wurde dabei alles getan, um jeden Chlorverlust bei der Zusammenstellung des Reaktionsgemisches zu vermeiden.

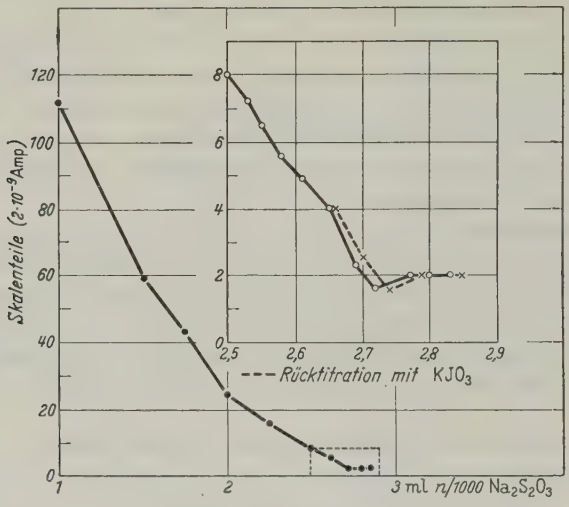


Abb. 3. Mikro-Jodtitration mit Jodatrücktitration

Die Untersuchungsergebnisse sind schon recht befriedigend. Bis etwa 0,3 mg/l Cl_2 herab wird nur in 3 von 15 Fällen die Fehlergrenze von 0,05 mg/l überschritten. Unterhalb 0,1 mg/l Cl_2 sind die Differenzen noch wesentlich geringer. Sie fallen aber stärker ins Gewicht. Dazu kommt noch eine allgemeine Unsicherheit, die in der Unvollkommenheit der Titerstellung der 0,001 n $Na_2S_2O_3$-Lösung liegt.

Um die Genauigkeit der Methode zu steigern, Flüchtigkeitsverluste zu vermeiden und eine elektrometrische Titerstellung zu ermöglichen, wurde versucht, mit $Na_2S_2O_3$-Lösung das freigesetzte Jod überzutitrieren und den Überschuß mit 0,001 n KJO_3-Lösung zu bestimmen. Dabei zeigten sich zunächst Schwankungen des Galvanometerausschlags, die ihren Grund in einer gewissen Trägheit des Instrumentes und in Unvollkommenheiten des Rührers zu haben schienen. Bei Verwendung einer fein ausgezogenen Bürettenspitze und bei langsamem, gleichmäßigem Zutropfen der Jodatlösung verschwanden diese Unzulänglichkeiten weitgehend. Für den Faktor der $Na_2S_2O_3$-Lösungen ergaben sich

bei Vorlage von 0,5—5,0 ml Lösung in sechs Parallelversuchen fast identische Werte, obwohl in der Regel der erste Wert, der nach längerer Ruhepause der Elektroden erhalten wurde, zu hoch ausfiel. Die Tab. 5 enthält die Ergebnisse derartiger Titrationen von Jodlösungen und gechlorten Wässern, Abb. 3 das Beispiel eines Titrationsverlaufes.

Man sieht die erzielten Fortschritte besonders bei sehr geringen Chlormengen. Zur Ermittlung solcher ist ja auch die neue Methode entwickelt worden. Es lassen sich noch Chlorgehalte von 0,01 mg/l und darunter bequem messen, wenn man alle Vorsichtsmaßnahmen beachtet, die bei

Tabelle 5. *Dead-stop-Mikrotitration jodhaltiger und gechlorter Wässer mit $Na_2S_2O_3$ und KJO_3*

Versuchsreihe		Parallelversuche 1	2	3	Mittelwerte
		Jodhaltige Wässer			
17	mg/l J_2	13,80	13,79	13,79	13,79
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,01	± 0,0	± 0,0	
18	mg/l J_2	6,34	6,31	6,32	6,323
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,017	+ 0,013	+ 0,003	
19	mg/l J_2	1,263	1,257	1,257	1,259
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,004	+ 0,002	+ 0,002	
20	mg/l J_2	0,133	0,133	0,127	0,131
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,002	— 0,002	+ 0,004	
		Gechlorte Wässer			
21	mg/l Cl_2	2,04	1,98	1,91	1,98
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,06	± 0,0	+ 0,07	
22	mg/l Cl_2	1,116	1,099	1,088	1,101
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,015	+ 0,002	+ 0,013	
23	mg/l Cl_2	0,706	0,698	0,685	0,696
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,010	— 0,002	+ 0,011	
24	mg/l Cl_2	0,335	0,335	0,334	0,335
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	± 0,0	± 0,0	+ 0,001	
25	mg/l Cl_2	0,146	0,144	0,142	0,144
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,002	± 0,0	+ 0,002	
26	mg/l Cl_2	0,053	0,057	0,051	0,054
	Diff.: Mitellw.-Meßw.:	+ 0,001	— 0,003	+ 0,003	
27	mg/l Cl_2	0,027	0,027	0,021	0,025
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	— 0,002	— 0,002	+ 0,004	
28	mg/l Cl_2	0,023	0,023	0,021	0,023
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	± 0,0	± 0,0	+ 0,002	
29	mg/l Cl_2	0,006	0,007	0,006	0,006
	Diff.: Mittelw.-Meßw.:	± 0,0	— 0,001	± 0,0	

einer so empfindlichen Methode nun einmal berücksichtigt werden müssen. Man kann dann wohl Genauigkeiten bis $\pm$ 0,002—0,003 mg/l erreichen, denn die gelegentlich gefundenen größeren Differenzen scheinen mit trotz aller Vorsichtsmaßnahmen noch immer auftretenden Flüchtigkeitsverlusten an Chlor oder Jod in den zur Titration vorbereiteten Lösungen zusammenzuhängen. Bei den stets hintereinander durchgeführten Parallelversuchen zeigen die jeweils letzten immer kleinere Werte als die jeweils ersten.

Die im vorstehenden beschriebene Mikromethode ist nicht für den Wasserwerksbetrieb bestimmt. Dazu ist sie viel zu empfindlich und genau. Sie wurde entwickelt, um höchst genaue Analysen reiner oder verdünnter Chlorlösungen zu ermöglichen, die zur sicheren Eichung colorimetrischer, im Betrieb verwendbarer Meßgeräte und Meßmethoden dienen sollten. Über die Ergebnisse solcher Prüfungen und Eichungen wird im nächsten Abschnitt berichtet werden.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich folgende *Arbeitsvorschrift*, deren genaue Einhaltung unerläßlich ist:

Vor Beginn jeder Messung muß der Blindwert am Galvanometer ermittelt werden. Dabei wird gleichzeitig der Zustand der Elektroden kontrolliert, die bei Nichtgebrauch in reinstes destilliertes Wasser tauchen sollen. Fallweise sind auch die Titer der verwendeten 0,001 n $Na_2S_2O_3$- und KJO_3-Lösungen zu überprüfen.

Zur *Blindwertbestimmung* werden die Elektroden zunächst in das Reaktionsgefäß eingesetzt, in dem sich schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet. Die Vorspannung von 200 mV wird angelegt und unter öfterer Erneuerung des Wassers mindestens 30 min gerührt. Dann werden 200 ml doppelt destilliertes Wasser, 20 ml n/10 H_2SO_4 und 10 ml KJ-Lösung vorgelegt. Unter fortgesetztem Rühren wird der Ausschlag des Galvanometers abgelesen, der sich, von ursprünglich höheren Werten zurückgehend, bei einer Empfindlichkeit des Instrumentes von $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm zwischen 1 und 4 einstellen soll. Treten fortgesetzt Schwankungen ein und erfolgt kein Absinken des Blindwertes in das genannte Intervall, so ist die saure Jodidlösung so lange zu erneuern, bis sich dieser stabile Blindwert einstellt.

Nunmehr kann der Faktor der Thiosulfatlösung kontrolliert werden. Der im Reaktionsgefäß befindlichen sauren Jodidlösung werden 2 ml der 0,001 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zugefügt. Anschließend wird in langsamer Folge mit 0,001 n KJO_3-Lösung zurücktitriert. Die Titerstellung findet also in gleicher Art statt wie die Messung selbst. Ihre Genauigkeit hängt ab von der Sorgfalt der Herstellung der 0,1 n Jodatstammlösung und deren Verdünnung. Die Zugabe der Jodatlösung soll in der Nähe des Umschlagpunktes nur langsam (10 Tropfen je Minute) erfolgen. Der geringste bleibende Zeigerumschlag am Galvonometer nach rechts gibt den Endpunkt an. Er steigt bei weiterer Jodatzugabe. Der Titer ist dann richtig, wenn zwei aufeinanderfolgende Messungen um nicht mehr als einen Teilstrich am Galvanometer voneinander abweichen. Meist liegt das Ergebnis der ersten Bestimmung höher, so daß zur Titerbestimmung in der Regel drei Messungen erforderlich sind. Nicht ganz reine Reagentien oder Wasser, unreine Raumluft oder Elektrodenbelag führen zu Störungen.

Sollen Geräte, die der colorimetrischen Chlorbestimmung dienen, geeicht werden, so erfolgt dies am besten mit besonders hergestellten Hypochloritlösungen höchster Reinheit bei schwach alkalischem p_H-Wert.

Man geht von einer etwa 0,1 n Stammlösung aus, stellt sehr genau die gewünschten Verdünnungen her, verwendet 200 ml davon zur elektrometrischen und entsprechende Restmengen zur colorimetrischen Chlorbestimmung. Sind *fs* und *fj* die Faktoren der $Na_2S_2O_3$- und der KJO_3-Lösung, so gilt:

$$mg/l\ Cl_2 = (ml\ 0{,}001\ n\ Na_2S_2O_3 \cdot fs - ml\ 0{,}001\ n\ KJO_3 \cdot fj) \cdot 0{,}1775.$$

Die zu prüfende NaClO-Lösung oder das gechlorte reine Wasser werden stets zur im Reaktionsgefäß befindlichen sauren KJ-Lösung zugesetzt.

Untersuchungen über die Chlorcolorimetrie im Wasserfach

Es ist zunächst unter genauer Einhaltung der hierfür geltenden Vorschriften *die Chlorbestimmung mit o-Tolidin* unter Verwendung der von Ellms u. Hauser vorgeschlagenen Farblösung aus $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ und der von Scott angegebenen $K_2Cr_2O_7$-Lösungen elektrometrisch geprüft worden. Verwendet wurden schwach alkalisch gemachte reine HOCl-Lösungen. Die Vergleichslösungen waren in genau gleich große Ampullen aus AR-Geräteglas eingefüllt worden. Die Konzentrationsabstufungen waren bis 0,3 mg/l Cl_2 0,01 und von da ab 0,05 mg/l Cl_2. Der offene Vergleichszylinder war aus dem gleichen Glas hergestellt worden. Die Versuchstemperatur betrug 20° C, die Reaktionzseit (Wartezeit bis zur Ablesung) 5 min. Die Tab. 6 zeigt die Messungsergebnisse.

Bei sehr geringen Chlormengen entspricht die Vergleichslösung nach Ellms u. Hauser besser als die von Scott; ab 0,3 mg/l Cl_2 arbeiten beide Vergleichslösungen etwa gleich gut, doch überwiegen Minderanzeigen, die aber durchweg innerhalb der Konzentrationsabstufung der Vergleichsampullen liegen. Trotz der etwas beschwerlichen Ablesung sind

Tabelle 6. *Elektrometrische Prüfung von o-Tolidinmethoden*

Elektrometrische Messung	Colorimetrische Messung mit o-Tolidin nach			
	Ellms u. Hauser		Scott	
mg/l Cl_2	mg/l Cl_2	Differenz el-col	mg/l Cl_2	Differenz el-col
0,037	0,03	+ 0,007	0,02	+ 0,017
0,0435	0,04	+ 0,0035	0,03	+ 0,0135
0,109	0,11	— 0,001	0,08	+ 0,029
0,178	0,18	— 0,002	0,17	+ 0,008
0,259	0,27	— 0,011	0,26	— 0,001
0,336	0,35	— 0,014	0,35	— 0,014
0,415	0,40	+ 0,015	0,4	+ 0,015
0,474	0,45	+ 0,024	0,45	+ 0,024
0,554	0,55	+ 0,004	0,55	+ 0,004
0,657	0,65	+ 0,007	0,65	+ 0,007
0,756	0,75	+ 0,006	0,75	+ 0,006
0,892	0,90	— 0,008	0,90	— 0,008
0,964	0,95	+ 0,014	0,94	+ 0,024

also beide Methoden, damit aber auch die Chlorbestimmung nach den „Amerikanischen Einheitsverfahren" im Intervall von 0,03—1,0 mg/l Cl_2 im Wasserbetrieb brauchbar, wenn die Arbeitsvorschriften genau eingehalten werden und die Vergleichslösungen richtig zubereitet worden sind.

Es wurden weiter der *Einfluß der Versuchsbedingungen und der äußeren Verhältnisse bei der colorimetrischen Chlorbestimmung mit o-Tolidin* näher studiert. Dabei wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Verwendbar sind sowohl o-Tolidin-Base als auch ihr Dihydrochlorid. Die Auflösung erfolgt am besten in 0,1 n Salzsäure. Die festen Stoffe sind nicht merklich lichtempfindlich.

2. Die Lösungen der beiden Stoffe werden durch direkte Belichtung verändert und zeigen dann falsche Chlorwerte an. Der Grad der Fehlanzeige ist aus folgender Zahlenreihe ersichtlich. o-Tolidindihydrochloridlösung ist weniger lichtempfindlich.

Belichtungsdauer in Tagen	0,6	16	40	150
Chloranzeige mit frischem o-Tolidin · 2 HCl .	0,18	0,18	0,31	0,24
Chloranzeige mit belichtetem o-Tolidin · 2 HCl	0,18	0,15	0,28	0,22
Chloranzeige mit belichteter o-Tolidinbase . .	0,16	0,07	0,22	0,14

Aufbewahrung der Reagenslösung in dunklen Flaschen ist unbedingt erforderlich. Während der Messungen führt direkte Sonnenbestrahlung schon nach 5 min Standzeit zu Minderanzeigen. Zerstreutes Sonnenlicht stört zu diesem Zeitpunkt noch nicht. Beide in Verwendung stehenden Vergleichslösungen sind nicht lichtempfindlich.

3. Vergleichbare Farbtöne werden nur bei einem p_H-Wert von höchstens 2,2 erhalten. Am günstigsten sind p_H-Werte von 0,3—1,7.

4. Zur Einstellung richtiger Farbtöne ist ein Verhältnis von o-Tolidin: Chlor von mindestens 3 : 1 einzuhalten. Erhöhung der o-Tolidinmenge bis auf das Hundertfache und darüber ist ohne Einfluß.

5. Nach Goldenberg[9] soll freies CO_2 den Farbton der o-Tolidin-Chlorverbindung im Sinne einer Minderanzeige von Chlor beeinflussen. Besondere, elektrometrisch kontrollierte colorimetrische Bestimmungen von Chlor in stark kohlensäurehaltigen Wässern zeigten, daß freie Kohlensäure nicht chemisch wirksam wird, sondern daß nach Zugabe der stark sauren o-Tolidinlösung zu dem kohlensäurereichen Wasser merkliche Mengen undissoziierter HOCl bzw. von Cl_2 entweichen, die im verschlossenen Gefäß im Gasraum oberhalb der Flüssigkeit auch nachgewiesen werden können. Die Chlorbestimmung mit o-Tolidin in weichen, kohlensäurereichen aggressiven Wässern muß also unter Bedachtnahme auf diesen Umstand mit besonderer Vorsicht erfolgen.

Das Arbeiten mit den Vergleichsampullen ist etwas umständlich und erfordert Übung. Deshalb sind schon frühzeitig stabile Farbscheiben

angewandt worden. Die Firma Zeiss-Ikon AG, Goerzwerk Berlin, die schon früher ein eigenes Chlorcolorimeter für die Anwendung von p-Phenylendiamin entwickelt hatte, hat auf unsere Anregung ein Gerät für den Farbvergleich mit o-Tolidin gebaut, das sich durch einen kontinuierlichen Farbkeil auszeichnet. Der neue Keil wurde dabei solange verbessert, bis er auf Grund von uns ausgeführter elektrometrischer Vergleichsmessungen voll entsprach. Das neue Chlorometer* ist jetzt anwendbar im Konzentrationsbereich von 0—1,06 mg Cl_2/l. Die Chlorwerte können im ganzen Bereich auf etwa $\pm$ 0,01 mg Cl_2/l genau abgelesen werden, was nicht nur für jeden Wasserwerksbetrieb hinreicht, sondern auch für Entscheidungen in Streitfällen genügt. Die farbbildende Reaktion vollzieht sich dabei im Dunkeln. Die Anzeige des Instrumentes ist also, wie Versuche zeigten, unabhängig von der Sonnenbestrahlung.

Mit Hilfe dieses besonders genau arbeitenden Gerätes war es nun möglich, einige Versuche zur *Kinetik der Farbentwicklung* durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden Lösungen von reiner HOCl hergestellt, deren Konzentration elektrometrisch bestimmt wurde. Ein aliquoter Teil dieser Lösungen wurde jeweils in die hierfür bestimmte Küvette des Chlorometers eingefüllt, vorbereitete o-Tolidinlösung zugesetzt, rasch vermischt und am Gerät zu entsprechenden Zeiten nach der Vermischung

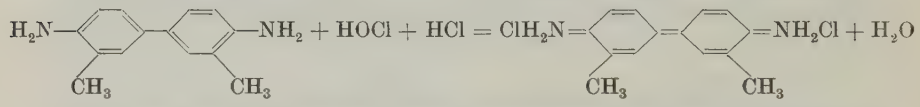
Tabelle 7. *Geschwindigkeit der Farbbildung mit o-Tolidin*

Temperatur	10° C			20° C	
Zeit der Ablesung in Minuten	Anfangskonzentration (mg/l Cl_2 elektrometrisch gemessen.)				
	0,118	0,225	0,625	0,223	0,613
	mg/l Cl_2 an o-Tolidin gebunden (colorimetrische Ablesung)				
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,25	0,00	0,01	0,04	0,04	0,08
0,5	0,01	—	0,08	—	0,17
0,75	0,02	0,04	—	0,12	—
1,0	0,03	0,06	0,12	0,13	0,25
1,5	0,03	—	—	—	—
2,0	0,04	0,08	—	0,17	—
3,0	0,05	0,11	0,19	0,19	0,38
4,0	—	0,12	—	0,22	—
5,0	0,06	0,13	0,27	0,22	0,60
6,0	0,065	0,16	—	—	—
7,0	0,08	—	—	—	—
10,0	0,09	0,18	0,36	—	—
15,0	0,09	0,21	0,45	—	—
25,0	—	—	0,55	—	—

* Das Gerät kann samt genauer Gebrauchsanweisung von der genannten Firma bezogen werden, der wir für die Überlassung des Versuchsgerätes zu besonderem Dank verpflichtet sind.

der Chlorgehalt abgelesen, der also der zu jenen Zeiten schon an das o-Tolidin gebundenen HOCl entsprach. Tab. 7 zeigt die Ergebnisse der bei 10 und 20° C durchgeführten Versuche.

Man sieht, daß bei der tieferen Temperatur von 10° C nach 15 bzw. 25 min vollständiger Umsatz noch nicht erreicht wurde, während bei 20° C die farbbildende Reaktion bereits nach 5 min fast vollständig zu Ende verlaufen war. Für die analytische Anwendung der Reaktion bedeutet dies, daß bei 20° C nach 5 min Reaktionszeit abgelesen werden muß, um richtige Werte zu erhalten. Alle bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten Messungen führen auch bei längeren Wartezeiten zu Minderanzeigen. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Farbbildungsvorganges ist außerordentlich groß. Aus berechneten Geschwindigkeitskonstanten bzw. reziproken Zeiten gleichen Umsatzes läßt sich ein Temperaturkoeffizient von etwa 3,6 berechnen und auf einen, besonders bei tieferen Temperaturen schwach gestörten Reaktionsverlauf 2. Ordnung schließen, bei dem eine Molekel o-Tolidin mit einer Chlormolekel reagiert. Sonach hat die Annahme Chamberlins[2], daß sich bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen nach der Gleichung



ein symmetrisch chloriertes Holochinon als gefärbtes Produkt bildet, das verhältnismäßig stabil ist, wohl ihre Berechtigung. Die obige Formulierung erklärt auch den hohen p_H-Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Anwesenheit von Eisen(III)-salzen stört die colorimetrische Chlorbestimmung. Eigene Messungen mit dem Chlorometer zeigen, daß in chlorfreiem Wasser, das steigende Mengen von Eisen enthält, nach 5 min folgende Chloranzeigen abgelesen werden können:

Fe (mg/l)	1	2	10	40
Farbanzeige entspr. mg/l Cl_2	0,01	0,02	0,12	0,50

Diese Ergebnisse stimmen mit Ellms u. Hauser etwa überein und widersprechen höheren Werten von Scott. Bei längerer Beobachtungszeit steigen die Farbintensitäten. Es hat den Anschein, daß dabei die bei den niedrigen p_H-Werten der Reaktionslösungen nur gehemmt aber doch merklich verlaufende Hydrolyse des Fe^{3+} eine Rolle spielt. Tatsächlich zeigt auch die Verwendung von Eisenammoniumalaun, dessen sehr verdünnte Lösungen weit weniger der Hydrolyse unterliegen, daß bei Chlorgehalten von 0,24—0,9 mg/l bis 10 mg/l Fe keine Störungen der Chlorbestimmung mit o-Tolidin hervortreten.

Auch Erniedrigung des p_H-Wertes verzögert die Hydrolyse. Außerdem können Anionen zugesetzt werden, die mit Fe^{3+} Komplexe bilden. In

dieser Beziehung ist das Pyrophosphat-Ion als günstig wirksam erkannt worden. Unsere Versuche zeigten, daß ein Zusatz von KF und starke Erniedrigung des p_H-Wertes die störende Wirkung von bis 10 mg/l Fe in einem weiten Chlor-Konzentrationsintervall mit Sicherheit auszuschalten vermag. Dabei führt bei Verwendung des Chlorometers folgende Arbeitsweise zum Ziel:

70 ml des zu messenden chlorhaltigen Wassers werden in einem kleinen Meßkölbchen mit 1 ml 5%iger KF-Lösung versetzt, vorsichtig vermischt und in die mit 2 ml o-Tolidindihydrochlorid beschickte 80 ml-Küvette des Colorimeters eingefüllt. Dann werden vorsichtig bis zum Verschwinden einer zunächst auftretenden graubraunen Verfärbung 1—2 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt, mit einem Glasstab gut durchgemischt und nach 5 min colorimetriert.

Tabelle 8. *o-Tolidin-Colorimetrie eisenhaltiger Wässer (HCl- und HCl-KF-Zusatz)*

Zusatz	Fe^{3+} (mg/l)	0	1	3	5	10
	mg/l freies wirksames Chlor					
	elektrometrisch gemessen	colorimetrisch bestimmt				
$Na_4P_2O_7$	0,135	0,13	0,12	0,14	0,20	n. a.
	0,07	0,07	—	0,065	0,07	0,07
KF + HCl	0,142	0,14	—	0,14	0,14	0,14
	0,293	0,29	—	0,295	0,29	0,30
	0,524	—	—	0,52	0,50	0,52
	0,783	0,78	—	0,78	0,78	0,78
	0,903	0,90	—	0,90	0,90	0,90
p_H-Wert-Senkung (ml konz. HCl) 0,5	0,13	0,13	0,13	0,13	0,17	0,21
1,0	0,13	0,13	0,13	0,135	0,22	0,21
2,0	0,13	0,11	0,12	0,13	0,13	0,15
0,5	0,27	0,26	0,285	0,27	0,35	0,42
1,0	0,27	0,27	0,275	0,255	0,27	0,36
2,0	0,27	0,245	0,275	0,27	0,27	0,27

Tab. 8 zeigt die Ergebnisse der colorimetrischen Chlorbestimmung in eisenhaltigen Wässern unter Zusatz von steigenden Mengen konzentrierter Salzsäure zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse und Beleganalysen mittelharter Wässer bei Fluoridzugabe und gleichzeitiger p_H-Senkung. Zum Vergleich ist eine Meßreihe mit $Na_4P_2O_7$ aufgenommen. Man sieht, daß die weitere Steigerung der Acidität sich bei höheren Eisengehalten erst bei hohem Säurezusatz günstig auswirkt, bei niedrigen Eisengehalten aber und in eisenfreien Wässern um so leichter zu Minderanzeigen des Colorimeters führen kann, je größer sie ist. Der Fluoridzusatz wirkt günstiger als der von Pyrophosphat.

Die p-Phenylendiamin-Methoden. Nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung[3] kann wirksames Chlor colorimetrisch unter Verwendung von Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat

bestimmt werden. Zum Farbvergleich dient eine alkalische Methylrotlösung, die der gleichen Menge ungechlorten Wassers in der Versuchscuvette des Gerätes zugeführt wird. Zusatz von $Na_4P_2O_7$ dient auch hier der Vermeidung von Störungen durch einen Eisengehalt der zu untersuchenden Wässer. Eine Beschleunigung der Farbbildung kann nach Gad u. Priegnitz[7] durch Zusatz von etwas KBr erreicht werden.

Von der Zeiss-Ikon AG., Goerzwerk Berlin[14], sind auch für diese Reaktion stabile Farbkeile entwickelt worden, deren erste Form unseren Messungen zugrunde lag. Auch bei diesem Farbvergleich wird KBr-haltige $Na_4P_2O_7$-Lösung zugesetzt. Ablesung innerhalb von 2 min ist nach unseren Erfahrungen erforderlich. Tab. 9 zeigt die Ergebnisse der elektrometrischen Überprüfung beider Methoden und deren Vergleich mit der o-Tolidincolorimetrie.

Tabelle 9. *Paraphenylendiamin-Methoden*

mg/l Chlor gemessen			mg/l Chlor gemessen		
elektrometr.	m. o-Tolidin	n. D. E. Verf.	elektrometr.	m. o-Tolidin	m. Zeiss-Keil
0,016	0,02	0,01	0,021	—	0,02
0,024	0,03	0,02	0,070	0,065	0,06
0,049	0,05	0,02	0,113	0,11	0,11
0,056	0,06	0,04	0,147	0,14	0,16
0,128	0,13	0,11	0,193	0,20	0,225
0,290	0,285	0,25	0,257	0,26	0,28
0,305	0,30	0,27	0,321	0,31	0,31
0,393	0,39	0,36	0,334	0,34	0,345
0,665	0,66	0,43	0,429	0,42	0,39
0,976	0,98	0,71	—	—	—

Die in den Deutschen Einheitsverfahren beschriebene p-Phenylendiaminmethode gibt bis etwa um 0,3 mg/l Cl_2 zu geringe Werte an. Über 0,4 mg/l Cl_2 werden die Fehler erheblich. Der Farbvergleich mit dem Zeiss-Ikon-Keil verbessert die Methode bedeutend.

Gad u. Manthey[6] verwenden zur Titration chlorhaltiger Wässer definierte saure Methylorangelösungen je nach dem voraussichtlichen Chlorgehalt in zwei verschiedenen Konzentrationen und titrieren bis zur bleibenden Rosafärbung in einer besonders auf mg Chlor/l geeichten Bürette (Chlorette der Firma Kauhausen, Berlin-Lichterfelde); eine elektrometrische Überprüfung dieser Methode hatte die in Tab. 10 zusammengefaßten Ergebnisse, die deren gute Verwendbarkeit besonders bei kleinen Chlormengen zeigen. Sie bedeutet einen entschiedenen Fortschritt.

Tabelle 10. *p-Phenylendiamin-Methoden; Chlorette nach* Gad

mg/l Cl_2 elektrometrisch . .	0,016	0,018	0,024	0,049	0,056	0,128	0,290	0,393
mg/l Cl_2 Chlorette nach Gad	0,02	0,025	0,03	0,05	0,05	0,14	0,32	0,40

Zusammenfassung

Die Genauigkeit einiger colorimetrischer und volumetrischer Methoden zur Bestimmung von wirksamem freiem Chlor in Wässern wird vergleichend untersucht. Dabei wird festgestellt, daß eine wirklich exakte Methode zur Bestimmung sehr geringer Chlorgehalte in Wasser wegen vorhandener zahlreicher Fehlerquellen bei der Herstellung der Chlorlösungen bestimmten Gehaltes und aus anderen Gründen noch nicht besteht. Es wird eine jodometrische Dead-stop-Mikromethode entwickelt, die es erlaubt, sehr geringe Mengen von Chlor in Wasser unter 0,3 mg/l mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,004 mg/l zu ermitteln. Ihre Theorie wird dargelegt. Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, Vergleichslösungen und Farbskalen für die colorimetrische Chlorbestimmung sehr genau zu eichen und damit die Empfindlichkeit und Sicherheit dieser in der Wasseruntersuchung verwendeten Methoden zu steigern. Über diesbezügliche Versuche, besonders die colorimetrische Chlorbestimmung mit o-Tolidin und p-Phenylendiamin betreffend, wird berichtet. Die Geschwindigkeit der Farbbildungsreaktion mit o-Tolidin wird untersucht und der Einfluß äußerer Bedingungen bei dieser Methode geprüft. Störungen durch Eisengehalte der zu untersuchenden Wässer bei der Chlorbestimmung werden durch Herabsetzung des p_H-Wertes und Fluoridzusatz ausgeschaltet. Durch die Untersuchungen sind die Grundlagen für eine Normalisierung der Bestimmung des wirksamen Chlors in Trinkwässern geschaffen worden.

Literatur

[1] Böttger, W., u. H. E. Forche: Mikrochem verein. Mikrochim. Acta **30**, 138 (1941). — [2] Chamberlin, N. S., u. Mitarb.: J. Amer. Water Works. Assoc. **35**, 571, 1065, 1205 (1943). — [3] Deutsche Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung 2. Aufl. S. 101; Verlag Chemie 1954; I. M. Kolthoff: Chem. Weekbl. **23**, 203 (1926); J. Amer. Water Works Assoc. **19**, 651 (1927); K. Alfthan: J. Amer. Water Works Assoc. **20**, 407 (1928); L. W. Haase u. G. Gad: diese Z. **107**, 1 (1936). — [4] Ellms, J. W., and S. J. Hauser: J. Ind. Engng. Chem. **5**, 915, 1030 (1913); **6**, 553 (1914); vgl. diese Z. **61**, 196 (1922). — [5] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926). — [6] Gad, G., u. H. Manthey: Vom Wasser **20**, 185 (1953); Gesundheits-Ing. **74**, 226 (1953); siehe auch Einheitsverfahren S. 100, 101. — [7] Gad, G., u. E. Priegnitz: Gesundheits-Ing. **68**, 174 (1947); weitere Literaturangaben siehe Dissertation H. Meissner, Karlsruhe 1955. — [8] Gay-Lussac, L. A.: Ann. Chim. phys. **69**, 290 (1835); S. J. Penot: J. prakt. Chem. **59**, 59 (1835). — [9] Goldenberg, L.: Mikrochemie **18**, 235 (1935); vgl. diese Z. **109**, 369 (1937). — [10] György, S.: diese Z. **32**, 415 (1893); Feist, Klatt u. Rintelen: Apotheker-Ztg. **41**, 46 (1926). — [11] Haase, L. W., u. G. Gad: diese Z. **107**, 1 (1936). — [12] Holluta, J., u. U. Unger: Vom Wasser **21**, 143 (1954). — [13] Jones, G., and B. B. Kaplan: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1845 (1928). — [14] Vgl. Lipps, G., u. P. Gaertner: diese Z. **139**, 188 (1953). — [15] Rupp, E., W. Wegner u. P. Maiss: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **262**, 3 (1924). — [16] Scott, D. R.: J. Amer. Water Works Assoc. **26**, 634 (1934); vgl. diese Z. **103**, 139 (1935). — [17] Stone, K. G., and H. G. Scholten: Analyt. Chemistry **24**, 671 (1952); vgl. diese Z. **139**, 115 (1953). — [18] Theatcher, C. J.: Z. physik. Chem. **47**, 647 (1904).

Prof. Dr. Josef Holluta, Karlsruhe, Technische Hochschule

Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie

VIII. Mitteilung

Zusammenfassung der allgemeinen Arbeitsprinzipien *

Von

D. JENTZSCH

(Eingegangen am 11. Mai 1956)

In sechs vorangegangenen Mitteilungen[2, 3, 4, 9, 11, 12] sind die Reaktionen zwischen einem Anionenaustauscher und Ionen zahlreicher Elemente in salzsaurer Lösung beschrieben worden. Die Vielfalt der Reaktionen, der einzelnen Parameter und die verschiedenen analytischen Anwendungsmöglichkeiten lassen eine Zusammenfassung mit allgemeinen Erweiterungen gerechtfertigt erscheinen.

1. Reaktionsbedingungen

Für die Bindung von Metall-Ionen oder Molekülen aus salzsaurer Lösung an einen basischen Anionenaustauscher (z. B. mit funktioneller Iminogruppe) kommen verschiedene Ursachen in Betracht. Zweifellos werden die COULOMBschen Kräfte zwischen den Ionengruppen des Austauschers und den Ionen in der Lösung überwiegend wirksam sein und zu einer „Salzbildung" zwischen dem Rest der Austauscherbase und dem Komplexsäurerest führen. Für einige Elemente sind aber auch andere Reaktionen mit Ursache der Bindung: so deutet das Verhalten des Kobalts und des Kupfers — näheres s. unten — bei gewissen Säurekonzentrationen darauf hin, daß Reaktionen zwischen den Ionen dieser Elemente und dem Stickstoff der Austauschergruppen ablaufen. Ebenso dürfte die Wirkung von VAN DER WAALSchen Kräften als Ursache der reinen oder echten Adsorption besonders in Lösungen hoher Säurekonzentrationen, die in ihren Eigenschaften weit von denen verdünnter wäßriger Lösungen entfernt sind, nicht unwahrscheinlich sein.

Der echte Ionenaustausch zwischen Kunstharz und Lösung setzt beim Arbeiten in salzsaurem Medium voraus, daß die zu bindenden Ionen negativ geladen vorliegen. Dieses wiederum ist nur durch Annahme von

* Herrn Prof. Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag gewidmet.

Chlorokomplexen möglich. Für ein dreiwertiges Metall-Ion Me ergibt sich in salzsaurer Lösung folgendes Gleichungssystem:

$$Me^{+++} + Cl^- \leftrightharpoons MeCl^{++}$$

$$K_1 = (MeCl^{++})/(Me^{+++})\,(Cl^-) \qquad (1)$$

$$MeCl^{++} + Cl^- \leftrightharpoons MeCl_2^+$$

$$K_2 = (MeCl_2^+)/(MeCl^{++})\,(Cl^-)$$

$$MeCl_2^+ + Cl^- \leftrightharpoons MeCl_3$$

$$K_3 = (MeCl_3)/(MeCl_2^+)\,(Cl^-)$$

$$MeCl_3 + Cl^- \leftrightharpoons [MeCl_4]^-$$

$$K_4 = ([MeCl]_4^-)/(MeCl_3)\,(Cl^-)$$

$$[MeCl_4]^- + H^+ \leftrightharpoons H\,[MeCl_4]$$

$$K_s = (H[MeCl_4])/([MeCl_4]^-)\,(H^+) \qquad (2)$$

wobei auf eine besondere Kennzeichnung der Hydratation verzichtet wurde und die in runden Klammern angegebenen Symbole den Aktivitäten der einzelnen Ionenarten entsprechen.

Die Arbeitsbedingungen liegen im vorliegenden Falle durch die hohen Säurekonzentrationen sicher nicht so, daß auf den folgenden Ionenaustauscher das Massenwirkungsgesetz angewendet werden kann. Trotzdem sollen bei Kenntnis aller Einwände gegen die Gültigkeit im folgenden die im MWG üblichen Formulierungen benutzt werden, da so die komplexe Natur des gesamten Mechanismus übersichtlich gezeigt werden kann.

Das nach Gl. (1) gebildete Komplex-Ion kann mit dem Austauscher nach Gl. (3) reagieren.

$$A^+ + [MeCl_4]^- \leftrightharpoons A\,[MeCl_4]$$

$$K_B = (A\,[MeCl_4])/(A^+)\,([MeCl_4]^-) \qquad (3)$$

Betrachtet man hierzu noch die der „Dissoziation" des Austauschergerüstes an den funktionellen Gruppen entsprechende Gl. (4)

$$A^+ + Cl^- \leftrightharpoons ACl \qquad (4)$$

$$K_{Cl} = (ACl)/(A^+)\,(Cl^-)$$

so sieht man, daß eine Bindung eines Elementes nach dem „echten" Ionenaustausch in salzsaurer Lösung nur möglich ist, wenn

$$K_4 > K_n \Big|_{n=1}^{n=3} \qquad \text{(1. Bedingung zur Bindung)} \qquad (5)$$

und wenn zudem der aus den Gl. (3) u. (4) sich ergebende Selektivitätskoeffizient K_S größer als 1 ist [vgl. Gl. (6)]:

$$K_S > 1 \qquad \text{(2. Bedingung zur Bindung).} \qquad (6)$$

Gl. (7) gilt für den Selektivitätskoeffizienten K_S und enthält in ihrer Schreibweise keine speziellen Vorstellungen der Bindungsart an/in der festen Phase

$$K_S = \frac{K_B}{K_{Cl}} = \frac{([MeCl_4]^-)_{AT}}{(Cl^-)_{AT}} \cdot \frac{(Cl^-)_L}{([MeCl_4]^-)_L} \,. \tag{7}$$

Während Ungleichung (5) nur von den komplexchemischen Eigenschaften eines Elementes bestimmt wird, gehen in Ungleichung (6) die Eigenschaften des verwendeten Austauschers selbst ein. Für die Bindung an den Austauschern ist die Gültigkeit der Ungleichung (5) also eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Für spezielle Probleme muß immer sorgfältig geprüft werden, ob der in Gl. (8) definierte Verteilungskoeffizient K_D für das zu bindende Ion befriedigende Werte erreicht.

$$K_D = \frac{([MeCl_4]^-)_{AT}}{([MeCl_4]^-)_L} \cdot \frac{V}{m} \,. \tag{8}$$

V Volumen der Lösung in Millilitern,
m Gewicht des Austauschers in Grammen.

Da sich beim Arbeiten mit einem bestimmten Element und verschiedenen Austauschern verschiedene K_S- bzw. K_D-Werte ergeben, erklären sich somit die Unterschiede zu Ergebnissen anderer Autoren.

Die Elution eines Chlorokomplexes vom Austauscher ist in salzsaurer Lösung besonders einfach, da durch Erniedrigung der Säurekonzentration für die meisten Chlorokomplexe leicht Ungleichung (5) ungültig gemacht werden kann; es muß dann Ungleichung (9) gelten

$$K_n \Big|_{n=1}^{n=3} > K_4 \,. \qquad \text{(Elutionsbedingung)} \tag{9}$$

Am Rande sei erwähnt, daß wahrscheinlich durch Temperaturerhöhungen bis etwa 80° C sich nicht nur die Ungleichungen (5) u. (9), sondern auch der Wert des Selektivitäts- bzw. Verteilungskoeffizienten ändern kann. Die Eingriffsmöglichkeiten durch Änderung der Reaktionsbedingungen in den Mechanismus der Gl. (7) bzw. (8) sind aber immer geringer als die in die beiden Ungleichungen.

2. Das Messen der ablaufenden Reaktionen

Das für die untersuchten Elemente zur Berechnung von K_4 vorliegende Zahlenmaterial (bei verschiedenen Element- und Säurekonzentrationen) ist unzureichend. Da ferner im vorliegenden Fall in Folge des immer notwendigen Säureüberschusses der Selektivitätskoeffizient K_S experimentell nicht zugänglich ist, mußte eine Größe gefunden werden, die Komplexbildung *und* Bindung an den Austauscher wiedergibt (durch die

Vereinigung beider Reaktionen in einer Maßzahl werden die Aussagemöglichkeiten über die Komplexbildung aus dem Verhalten zum Austauscher eingeschränkt).

Hierfür eignet sich die bereits von K. A. Kraus u. G. E. Moore[13–20] definierte Elutionskonstante E, die die Verff. mit Gl. (10) wiedergaben.

$$E = d \cdot A/V, \tag{10}$$

wobei d die Wanderung eines Komplexes in Zentimetern bedeutet, die beim Säulenquerschnitt A und V Milliliter Elutionsmittel vor sich geht.

Setzt man d gleich der Säulenlänge in Zentimetern und mißt die V_e (V_l)-Milliliter Elutionsmittel, die notwendig sind, um die ersten (letzten) Spuren eines Ions aus der Säule zu eluieren, so erhält man die Elutionskonstante der ersten Spuren E_e (der letzten Spuren E_l).

$$E_e = d \cdot A/V_e \tag{11}$$

$$E_l = d \cdot A/V_l. \tag{12}$$

Bei punktweiser Aufnahme der Elutionskurve kann man das Elutionsvolumen V_m höchster Chlorokomplexkonzentration je Volumeneinheit messen und daraus die Elutionskonstante maximaler Konzentration E_m berechnen.

$$E_m = d \cdot A/V_m. \tag{13}$$

Für die quantitativen Trennungen von Elementen haben nur die Elutionskonstanten E_e und E_l Bedeutung, da sie das Verhalten des Anfanges bzw. des Endes einer Adsorptionsbande in einer Austauschersäule beschreiben. Die Elutionskonstante E_m ist für komplexchemische Aussagen unter Umständen wichtig.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen[2, 3, 11], daß die Elutionskonstante nicht vollständig mit Gl. (10) beschrieben ist. Die durchgeführten Meßreihen haben gezeigt, daß die Elutionskonstante für ein Element — außer von der Säurekonzentration — von folgenden Größen abhängig ist:

a) dem Austauschertyp,
b) dem Alter des Austauschers, bezogen auf die Benutzungszeit,
c) der Korngröße des Austauschers,
d) den Säulendimensionen,
e) der Fließgeschwindigkeit,
f) der Temperatur,
g) der Element- bzw. Chlorokomplexkonzentration,
h) der Konzentration an anderen Komplexen und
i) der Empfindlichkeit des Tüpfelnachweises.

Auf die einzelnen Parameter soll im folgenden zusammenfassend eingegangen werden:

Der *Austauschertyp* entscheidet mit — wie bereits erwähnt — die Größe des Selektivitätskoeffizienten K_S. Stark basische Anionenaustauscher — wie z. B. Dowex 1 u. 2, Lewatit M II — ergeben für zahlreiche Elemente dafür große Werte, haben aber den Nachteil, einer verhältnismäßig geringen Kapazität (etwa 1 mval/g AT). Da durch eine geringe Austauscherkapazität bei einer bestimmten Chlorokomplexkonzentration größere Säulendimensionen bedingt sind, damit wieder Elutionsvolumina und die Arbeitszeit steigen, ist für die praktische Anwendung die Wahl eines weniger basischen Austauschers mit höherer Kapazität von Vorteil. Hier ist der Wofatit L 150 anderen Typen auch hinsichtlich der Säurebeständigkeit überlegen (Kapazität von 1 g der OH-Form gegen 1 n Salzsäure in 100 ml Lösung 6,5 mval/g).

Die *Benutzungsdauer des Austauschers* wird neben geringen mechanischen Abreibungen, die die einzelnen Austauscherkörner durch das „Atmen" der Austauschersäule beim wechselweisen Arbeiten mit konzentrierten und verdünnten Säuren erfahren, vor allem durch die Einwirkung konzentrierter Salzsäure und oxydierender Substanzen (z. B. auch 3wertigen Eisens) begrenzt. So kann nach 20 l konzentrierter Salzsäure je Quadratzentimeter Säulenquerschnitt bei Wofatit L 150 die Adsorptionsfähigkeit für Eisen(III) Null geworden sein.

In der VII. Mitteilung[4] konnte der *Einfluß der Korngröße* deutlich gezeigt werden. Die Abnahme der Elutionskonstanten E_e (festere Bindung an dem Austauscher), der Differenz $E_e - E_l$ (kleinere Ausdehnung der Adsorptionsbande) und die Zunahme des Konzentrationsgradienten dc/dl am Kopf und am Ende der Bande wirken sich günstig sowohl auf die quantitative Trennung von Elementen selbst, als auch auf Säulendimensionen, Trennzeit und Vorbereitungszeit der Säulen aus.

Den *Säulendimensionen* sind — wie erstmalig[11] gezeigt werden konnte — die Elutionskonstanten solange direkt proportional bis infolge eines großen Säulenquerschnittes und der dadurch möglichen ungleichmäßigen Strömung der Konzentrationsgradient dc/dq (dq = Flächenelement des Säulenquerschnittes) unmittelbar nach dem Aufgaben der Lösung nicht mehr über den gesamten Querschnitt konstant ist. Bei einer Körnung von 0,08—0,15 mm soll der Säulenquerschnitt beim Arbeiten im analytischen Laboratorium etwa 10 cm^2 nicht überschreiten.

Auch bei quantitativen Trennungen mehrerer Elemente werden mit einer *Fließgeschwindigkeit* von 50—100 $ml \cdot cm^2 \cdot Std^{-1}$ gute Ergebnisse erzielt. Zu bedenken bleibt aber, vor allem für Trennungen mit großen Konzentrationsunterschieden zwischen den Komponenten, daß die Fließgeschwindigkeit direkt auf den Konzentrationsgradienten dc/dl des Bandenkopfes und Bandenendes einwirkt; dieser wiederum bestimmt den Durchbruch des Komplex-Ions und damit die Größe von E_e und E_l. Messungen an verschiedenen Elementen bei mehreren Säurekonzentrationen zeigten, daß die Elutionskonstante E_e mit wachsender Fließgeschwindigkeit zunimmt (V_e sinkt, früherer Austritt des Ions aus der Säule) und mehr beeinflußt wird als die nur wenig absinkende Elutionskonstante E_l (V_l steigt).

Obwohl im Serienbetrieb der Aufwand beim Arbeiten bei *höheren Temperaturen* ungünstig groß ist — Heizung der Austauschersäule, Vorwärmen der stark salzsauren Lösung usw. — wurden an Lösungen der Chloride der Elemente: Aluminium, Eisen(III), Kupfer, Kobalt, Mangan(II), Nickel und Zink orientierende Messungen bei 50 und 70 bzw. 80° C durchgeführt[7]. Allen Versuchen ist gemeinsam, daß mit steigender Temperatur der Konzentrationsgradient dc/dl am Bandenende wächst, was zu einer geringeren Ausdehnung der Adsorptionsbande in der Säule und damit zu kleineren Elutionsvolumina V_l (zu größeren Elutionskonstanten E_l) führt.

Diese Ergebnisse dürften sich einerseits mit der erhöhten Geschwindigkeit der chemischen (Komplexdissoziation) und physikalisch-chemischen (Diffusion, Adsorption) Reaktionen erklären lassen.

Besonders stark sind die Änderungen bei Kobalt. Wie bereits früher[2] mitgeteilt worden war, ist eine Elution dieses Elementes bei Zimmertemperatur von 7 m Salzsäure aufwärts nicht mehr möglich, obwohl die Elutionskonstante E_e den Wert 0,66 hat. Bei 70° C wurde jedoch in 8 m Salzsäure eine Elutionskonstante $E_l = 0{,}045$ gegen $E_l = 0{,}011$ bei 20° C und in 9 m Salzsäure eine solche von 0,04 gegenüber $E_l = 0{,}007$ bei 20° C erhalten. Die sich sonst — wahrscheinlich durch Nebenreaktionen mit dem Austauscherstickstoff — weit auseinanderziehende Adsorptionsbande bleibt zusammen und erlaubt eine quantitative Elution auch dieses Chlorokomplexes.

Aluminium und Kobalt sind die beiden einzigen der untersuchten Elemente, bei denen die Abnahme der Elutionskonstanten E_e mit steigender Temperatur auf eine festere Bindung des Komplexes hinweist. Während die Änderungen beim Aluminium geringfügig sind, haben sie beim Kobalt ein solches Ausmaß, daß bei 80° C eine Nickel/Kobalt-Trennung bei geringen Konzentrationsunterschieden in 8 m Salzsäure möglich wird. Die Elutionskonstante E_e des Nickels ist unverändert, die Zunahme der Elutionskonstanten E_l erleichtert mit die Trennung vom Kobalt.

Da mit steigender Temperatur auch die Elutionskonstanten E_e der Elemente zunehmen, die bei Zimmertemperatur fest vom Austauscher gebunden werden, ist allgemein ein Arbeiten über 20° C von Beginn quantitativer Trennungen an nicht zu empfehlen. Für die Elution des letzten Komplexes bzw. der letzten Komplexgruppe aus einer Säule kann ein Aufheizen der Säule mit Hilfe eines an einen Thermostaten angeschlossenen Wassermantels und durch Aufgeben warmer Säure durchaus Nutzen bringen, da auf diese Weise die Elutionsvolumina V_e verkleinert werden (letzte Bleispuren z. B. lassen sich so schnell und sicher eluieren).

Während E. Blasius u. M. Negwer[1] auf Grund ihrer Untersuchungen mit Permutit ES und Dowex 2 an Lösungen verschiedener Elemente durch Temperatursteigerung eine Beeinflussung der Komplexgleichgewichte nach Gl. (1) annehmen, scheint mir der Einfluß der Temperaturerhöhung auf den Verteilungs-(K_D) bzw. Selektivitätskoeffizienten K_s ebenso von Bedeutung zu sein.

Der Einfluß der *Komplexkonzentration* ist in der VI. Mitteilung[3] ausführlich behandelt worden, so daß hier darauf verwiesen werden kann. Mit wachsender Elementkonzentration steigt die Elutionskonstante E_e (sinkt das Elutionsvolumen V_e, früherer Austritt aus der Säule) und sinkt die Elutionskonstante E_l (steigt das Elutionsvolumen V_l). Günstig ist jedoch, daß im Bereich festester Bindung eines Komplexes die Veränderung am geringsten ist. Für alle Elemente, die bei einer Säurekonzentration sofort durch die Säule laufen, kann die Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsvolumens V_l in weiten Grenzen vernachlässigt werden.

Die Bindung eines Komplexes durch den Austauscher wird nur dann *von einem anderen Komplex wesentlich beeinflußt*, wenn dieser selbst mit dem Austauscher reagiert. Bei Trennungen zweier Chlorokomplexe können deshalb stets geringe Mengen des vom Austauscher gebundenen von einem sehr großen Überschuß des anderen, direkt durch die Säule laufenden Elementes quantitativ abgetrennt werden. Bindet das Kunstharz aus einer Lösung mehrere Komplexe (z. B. bei einer Drei- oder Mehrfachtrennung), so beginnt die Reihenfolge der Adsorption beim Komplex mit kleinster Elutionskonstante E_e. Für die anderen Komplexe bedeutet dies praktisch eine Verkürzung der Säulenlänge, was vor allem bei großen Konzentrationsunterschieden bedacht werden muß. Während eine allgemeine Behandlung dieser Probleme zu wenig nützlichen Zahlen führt, kann eine Berechnung praktischer Probleme wertvolle Aufschlüsse über den Trenneffekt geben (s. unten).

Bei hohen Säurekonzentrationen kann der Einfluß der *Empfindlichkeit des Tüpfelnachweises* auf die Größe der Elutionskonstanten zu erheblichen Schwierigkeiten führen. In solchen Fällen engt man durch Tüpfelreaktionen das Volumenintervall des Durchbruchanfanges (bzw. -endes) nur ein und wählt dann einen empfindlicheren Nachweis (z. B. einen spektrochemischen[11]), dessen Nachweisgrenze, mit der für andere Komplexe erreichten möglichst weit übereinstimmen soll[7].

3. Meßergebnis

Für 25 Elemente wurden die beiden Elutionskonstanten E_e und E_l quantitativ in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration gemessen und ein Teil dieser Ergebnisse in Abbildungen der III. u. V. Mitteilung[11,2] dargestellt. Die in der VII. Mitteilung[4] gegebene Tab. 3 enthält für einzelne Säurekonzentrationen Zahlenwerte der Elutionskonstanten. Entsprechend dem Verlauf der Elutionskurve in Abhängigkeit von der Säurekonzentration war bereits vor einiger Zeit[7] eine Einteilung der einzelnen Chlorokomplexe in verschiedene Gruppen vorgenommen worden, die hier in erweiterter Form wegen ihres komplexchemischen Interesses aufgeführt werden soll. Es muß dabei vorausgeschickt werden, daß diese Klassifizierung für eine Einwaage von 36 mg je Element und Säule (Dimensionen wie früher angegeben) gilt.

1. Gruppe. Die E_e-Kurven sind mehr oder weniger geneigte Linien; die Elutionskonstante E_e ist im ganzen Bereich größer als 0,4, die Chlorokomplexe können nicht vom Austauscher gebunden werden. Hierher gehören die Komplexe der Elemente:

Al, Be, Cr^{III}, Ge, Ca und Mg.

2. Gruppe. Die E_e-Kurven haben L-förmige Gestalt; sie fallen bei mittleren bis hohen Säurekonzentrationen bis zu E_e kleiner als 0,1 ab, ohne bei höheren Säurekonzentrationen wieder größere E_e-Werte zu erreichen. Die Chlorokomplexe werden gut vom Austauscher gebunden und können zum Teil von denen der ersten Gruppe quantitativ getrennt werden. Hier sind die Komplexe folgender Elemente zu nennen:

Ni, Ga, Co, Mn^{II}, Fe^{III}, Cu^{II}, In und Sn^{IV}.

3. Gruppe. Die E_e-Kurven haben U-förmige Gestalt; sie fallen bereits bei geringen Säurekonzentrationen steil ab und erreichen E_e-Werte kleiner 0,05. Bei höheren Säurekonzentrationen nehmen die Elutionskonstanten E_e zum Teil bedeutend wieder zu und übersteigen dabei unter Umständen auch die der zweiten Gruppe. Die Chlorokomplexe werden sehr gut vom Austauscher gebunden, so daß quantitative Trennungen von Komplexen der ersten und zweiten Gruppe möglich sind. Die Komplexe gehören zu den Elementen:

Zn, Sn^{II}, Cd, Hg^{II} und Pb.

4. Gruppe. Die E_e-Kurven haben hyperbelastähnliche Gestalt; schon bei geringen Säurekonzentrationen sind die E_e-Werte kleiner als 0,001. Sie nehmen mit steigender Säurekonzentration zu und gelangen ins Gebiet um $E_e = 0{,}01$—0,02. Eine quantitative Elution mit Salzsäure ist nicht möglich, sie gelingt nur unter Anwendung von Salzlösungen oder Lauge. Somit ist eine quantitative Abtrennung von Komplexen der ersten, zweiten und dritten Gruppe möglich, wobei aber eine

Wiedergewinnung in annehmbaren Zeiten und in verwertbaren Volumina ausgeschlossen ist. Hier sind die Komplexe folgender Elemente aufzuführen:

$$Pd,\ Pt^{IV},\ Sb^{III},\ Bi^{III}.$$

Aus den gemessenen Elutionskonstanten und den daraus aufstellbaren Diagrammen lassen sich — wenigstens qualitativ — einige komplexchemische Aussagen machen. [Es wird hierbei nochmals betont, daß die Elutionskonstanten Aussagen sowohl über die Gl. (1) als auch über die Gl. (7) darstellen. Damit ist also die Komplexbildung durch das Verhalten des Komplexes zum Austauscher überlagert.]

Bei $E_e = 0{,}5$ ergibt sich von niederen zu höheren Säurekonzentrationen folgende Reihenfolge der Elemente:

$$Pb,\ Cd,\ Sn^{II},\ Zn,\ In,\ Cu,\ Fe^{III},\ Mn^{II},\ Fe^{II},\ Co,\ Ga,\ Ni,$$

die in irgendeiner Form der Stabilität der Chlorokomplexe proportional sein muß.

Wird die Reihenfolge bei den Säurekonzentrationen größter Adsorption betrachtet, so ergibt sich:

$$Pb,\ Zn,\ Sn^{II},\ Cd,\ Cu,\ Fe^{III},\ Mn^{II},\ Fe^{II},\ Ga,\ Co,\ Ni.$$

Diese Folge zeigt nur für Cadmium und Gallium Unterschiede von der ersten.

Für eine Anzahl von zweiwertigen Elementen stimmt diese zweite Reihe mit der Folge der Aktivitätskoeffizienten[14] überein, die selbst folgende Gestalt hat:

	Zn	Cu	Mn	Fe	Co	Ni
Aktivitätskoeffizient	0,289	0,466	0,682	0,817	0,884	0,938

Betrachtet man die E_e-Werte mit zunehmender Säurekonzentration für dreiwertige Elemente, so muß nach den Elutionskonstanten die Komplexstabilität von links nach rechts abnehmen:

$$In > Fe > Ga > Al,$$

was für Indium, Gallium und Aluminium mit der Stabilitätenfolge der Ätheraddukte dieser Komplexsäuren nach E. Wiberg und Mitarb.[21] in Übereinstimmung ist.

Auf Unterschiede zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen, vor allem zu denen der Amerikaner wurde bereits verschiedentlich hingewiesen. Zu ergänzen ist hierbei jedoch, daß trotz verschiedener Austauschertypen die einzelnen Adsorptionsmaxima (Minima der E_e-Kurven) der Komplexe fast bei gleichen Säurekonzentrationen liegen.

Die Elutionskonstanten E_e und E_l gestatten weiterhin in Form der Differenz

$$E_e - E_l$$

die Ausdehnung der Adsorptionsbande bei verschiedenen Parametern anzugeben. Der Quotient $E_e/E_l = V_l/V_e$ erlaubt Vergleiche zwischen mehreren Elementen über den Verbrauch an Elutionsmittel bis zur quantitativen Elution (vgl. V. Mitteilung[2], Abb. 3). Wird dieser Quotient relativ groß, so müssen neben den Coulombschen Kräften noch andere für die Bindung am Austauscher verantwortlich gemacht werden.

4. Anwendung auf analytische Probleme

Der quantitative Ablauf der bisher geschilderten Reaktionen wurde erstmalig an Hand von synthetischen Mischungen mit den in Tab. 1 der IV. Mitteilung[12] zusammengestellten Werten bewiesen. In weiteren Mitteilungen[2, 4–7, 10] sind Anwendungen auf zahlreiche praktische analytische Probleme geschildert worden, die sich zumeist durch ihre Einfachheit in der Analysendurchführung, durch ihre Genauigkeit auch bei beträchtlichen Konzentrationsunterschieden der Komponenten und durch ihre Schnelligkeit auszeichneten. Stets ist eine Anwendung auch im Serienbetrieb mit bestem Erfolg möglich.

Die Bedeutung der Elutionskonstanten E_e und E_l liegt aber nicht nur in der Möglichkeit, das Verhalten eines Komplexes in einer Austauschersäule zu beschreiben oder komplexchemische Aussagen zu machen, sondern vor allem darin, Trenneffekte für Mischungen im voraus größenordnungsmäßig berechnen zu können. Je nach der Zusammensetzung der aufzutrennenden Lösung sind dabei die Trennungsbedingungen (Säulendimensionen, Säurekonzentrationen, Elutionsvolumina, Temperatur) wählbar. Das wird jedem Analytiker auch in einem Betriebslaboratorium dann willkommen sein, wenn er mit Substanzen zu tun hat, in denen die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten schwanken.

In der V. Mitteilung[2] wurde erstmalig mit Ungleichung (3) die einfachste Bedingung für die Trennung zweier Elemente formuliert, die dann unter Berücksichtigung verschiedener Komplexkonzentrationen in der VII. Mitteilung[4] zu folgender Ungleichung erweitert werden konnte:

$$ {}^{x}E_l^{1} - {}^{y}E_e^{2} > 0, \tag{14} $$

d. h., daß die Elutionskonstante E_l des mit x mg/Probelösung vorliegenden, sofort durch die Säule laufenden Elementes 1 größer sein muß als die Elutionskonstante E_e des mit y mg/Probelösung zunächst adsorbierten Elementes 2. Soll das gleiche mit den entsprechenden Elutionsvolumina ausgedrückt werden, so schreibt sich — was ohne Mühe verständlich ist — Ungleichung (14) folgendermaßen:

$$ {}^{x}V_l^{1} - {}^{y}V_e^{2} < 0. \tag{15} $$

Bei Trennungen von 3 Elementen müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Zur Abtrennung des Elementes 1 von den Elementen 2 u. 3:

$$ {}^{x}E_l^{1} - ({}^{y}E_e^{2}; {}^{z}E_e^{3}) > 0. \tag{16} $$

2. Zur Trennung der Elemente 2 u. 3 durch Elution des ersteren:

$$ {}^{y}E_l^{2} - {}^{z}E_e^{3} > 0. \tag{17} $$

Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die beiden Elemente 2 u. 3 sich in ihrer Adsorption — vor allem bei x ungleich z und E_e^2 ungleich E_e^3 — beeinflussen können.

In der IV. Mitteilung[12] wurde zum erstenmal ein Berechnungsschema aufgeführt. Im folgenden ist ein solches für eine Dreifachtrennung von Aluminium, Eisen und Zink zusammengestellt[7].

Berechnungsschema für 3fache Trennung Al/Fe/Zn.

Säulendimensionen: $A = 1{,}85$ cm² (100 ml Bürette), $d_{ges} = 15{,}0$ cm.

Fließgeschwindigkeit: $v = 100$—120 ml/Std; Temperatur: 20—25° C.

Säurekonzentrationen: zur Abtrennung des Al von Fe + Zn: 9 m; zur Elution des Fe 3 m; zur Elution des Zn 0,001 m.

Elementkonzentration: je 40 mg in Ausgangslösung.

Elutionsvolumina V_l des Al bei 9 m HCl: $<$ 180 ml (experim. 160 ml); dadurch hervorgerufene Wanderung des *Kopfes der Fe-Adsorptionsbande*

$$d_e^{\mathrm{Fe}}{}_{9m} = E_e^{\mathrm{Fe}}{}_{9m} \cdot V_l^{\mathrm{Al}}/A = 0{,}95 \cdot 180/1{,}85 = 9{,}3 \text{ cm}.$$

Durch Elution des Al hervorgerufene Wanderung des *Endes der Fe-Adsorptionsbande*

$$d_l^{\mathrm{Fe}}{}_{9m} = E_l^{\mathrm{Fe}}{}_{9m} \cdot V_l^{\mathrm{Al}}/A = 0{,}007 \cdot 180/1{,}85 = 0{,}7 \text{ cm}.$$

Durch Elution des Al hervorgerufene Wanderung des *Kopfes der Zn-Adsorptionsbande*

$$d_e^{\mathrm{Zn}} = E_e^{\mathrm{Zn}}{}_{9m} \cdot V_l^{\mathrm{Al}}/A = 0{,}1 \cdot 180/1{,}85 = 9{,}7 \text{ cm}.$$

Elutionsvolumen V_l des Fe in 3 m HCl:

$$V_l^{\mathrm{Fe}}{}_{3m} = (d_{ges} - d_l^{\mathrm{Fe}}{}_{9m}) \cdot A/E_l^{\mathrm{Fe}}{}_{3m} = (15{,}0—0{,}7) \cdot 1{,}85/0{,}14 = 189 \text{ ml}$$

(experim. 150 ml)

Durch Elution des Fe hervorgerufene Wanderung des *Kopfes der Zn-Adsorptionsbande*

$$d_e^{\mathrm{Zn}}{}_{3m} = E_e^{\mathrm{Zn}}{}_{3m} \cdot V_l^{\mathrm{Fe}}/A = 0{,}038 \cdot 189/1{,}85 = 3{,}9 \text{ cm}.$$

Gesamtwanderung des Kopfes der Fe-Adsorptionsbande b. Elution des Al: 9,3 cm.

Gesamtwanderung des Kopfes der Zn-Adsorptionsbande b. Elution des Al und des Fe: 9,7 + 3,9 = 13,6 cm.

Die Berechnungen zeigen, daß bei den vorgegebenen Säulendimensionen eine quantitative Trennung der 3 Elemente möglich ist, da die Wanderung des Eisens und des Zinks kleiner als die Säulenlänge ist.

Das Vorgehen zur Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse ist in der VII. Mitteilung[4] ausführlich geschildert worden.

Selbstverständlich können auch Trennungen von Elementgruppen durchgeführt werden, wobei die oben aufgeführten Bedingungen für einzelne Elemente jeweils zu übertragen sind.

5. Die Bedeutung des beschriebenen Trennungsprinzipes

Quantitative Trennungen mit Hilfe von Ionenaustauschreaktionen sind schon seit geraumer Zeit bekannte Hilfsmittel des Analytikers, obgleich eine breite Anwendung durch die häufig große experimentelle

Vorarbeit zur Entwicklung eines Verfahrens wohl noch nicht zu verzeichnen ist. Das hier geschilderte und erweiterte Prinzip des Arbeitens in salzsaurer Lösung mit einem Anionenaustauscher sollte unter anderem zeigen, daß es auch in diesem Gebiet der analytischen Chemie gelingt, die Trennungsbedingungen im voraus größenordnungsmäßig zu berechnen. Ein entwickelter Trennungsgang wird damit bei Änderung des Konzentrationsverhältnisses der zu trennenden Komponenten nicht unbrauchbar, sondern kann nach den Ergebnissen der Berechnung abgeändert werden. Das empirische Arbeiten, das gerade bei Ionenaustauschvorgängen viel Zeit in Anspruch nimmt, ist dadurch verlassen.

Da es sich im vorliegenden Fall — ähnlich den Extraktionsverfahren — um fällungsfreie Trennungen handelt, können diese auch bei beträchtlichen Konzentrationsunterschieden der Komponenten mit Erfolg angewendet werden (Spurenanalyse). Zu diesen Vorteilen kommt hinzu, daß die als Komplexbildungsmittel verwendete Salzsäure jede gewünschte Weiterverarbeitung der Eluate gestattet und so die einzelnen Ionenarten nach physikalisch-chemischen oder chemischen Methoden nach der Trennung bestimmt werden können.

Für die Vorgänge am Austauscher selbst ergeben sich weitere Vorteile dadurch, daß bei der Elution eines Ions der Chlorokomplex soweit dissoziiert, daß seine negative Ladung, durch die er mit dem Austauscher reagieren konnte, verschwindet (näheres s. oben). Dieses Trennungsprinzip ist so den chromatographisch arbeitenden, z. B. Alkalitrennung an einem Kationenaustauscher[8, 22], bei denen die mit dem Austauscher reagierende Ladungsart nicht beseitigt werden kann, überlegen.

Einschränkungen in der Anwendung ergeben sich aus dem zur Trennung erforderlichen rein salzsauren Milieu. Substanzen, die z. B. nur mit Schwefelsäure oder Schmelzaufschlüssen zu lösen sind, scheiden für eine direkte Behandlung aus, desgleichen stört die Anwesenheit starker Oxydations- oder Reduktionsmittel. Stark alkalische Lösungen bereiten durch ihren nach der Neutralisation auftretenden hohen Gehalt an Salzen ebenfalls Schwierigkeiten, da das Lösungsvolumen nicht beliebig verringert werden kann und möglicherweise Nebenreaktionen ablaufen können.

In Ergänzung zu den in der VII. Mitteilung[4] aufgeführten möglichen Trennungen zweier Elemente werden im folgenden alle Elemente bezüglich ihrer quantitativen Trennungsmöglichkeiten berücksichtigt, wobei sich im einzelnen durch gegebene Konzentrationsunterschiede selbstverständlich Einschränkungen ergeben können.

Entsprechend der Größe ihrer Elutionskonstanten können

Al, Be, Ga, Ca, Mg, Ni, Li, Na, K

in einem bestimmten Säurekonzentrationsintervall von folgenden anderen, stabile Chlorokomplexe bildenden Elementen abgetrennt werden:

Pb, Fe^{III}, In, Cd, Cu, Mn, Sn^{II}, Sn^{IV} und Zn.

Da die Elutionskonstanten E_l von Germanium und Chrom(III) kleiner als die der „Aluminium-ähnlichen" Elemente sind, ergeben sich nur Trennungsmöglichkeiten von:

Pb, In, Cd, Sn^{II}, Sn^{IV} und Zn.

Aus der obengenannten 2. Reihe lassen sich:

Mn, Fe^{III} und Cu

von

Pb, Cd, Sn^{II}, Sn^{IV} und Zn

abtrennen.

Dadurch, daß für das bei einer bestimmten Säurekonzentration sofort durch die Säule laufende Element keine nennenswerte Konzentrationsabhängigkeit bezüglich des Elutionsvolumens V_l besteht, erweitern sich gerade für praktische Probleme die Anwendungsmöglichkeiten noch mehr.

Zusammenfassung

In zusammenhängender Form wurden in vorliegender, zunächst abschließender Mitteilung Reaktionsbedingungen, Meßergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten für die Ausführung quantitativer Trennungen in salzsaurer Lösung mit einem basischen Anionenaustauscher wiedergegeben und diskutiert.

Zur Beschreibung der ablaufenden, komplizierten Reaktionen wurden die Formulierungen des MWG verwendet, obwohl dessen volle Gültigkeit hier fraglich ist. Die Elutionskonstanten wurden als Maßzahl für Komplexbildung und Bindung am Austauscher zur zahlenmäßigen Erfassung der Reaktionen in den Vordergrund gestellt. Nach dem Verhalten der Elemente ergeben sich im Elutionskonstanten-Säurekonzentrations-Diagramm vier verschiedene Kurventypen, denen die einzelnen Elemente zugeordnet werden können. Erklärungen sind nach den vorliegenden Meßergebnissen nur bedingt möglich. Hier können etwaige Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Chlorokomplex- und Säurekonzentrationen in Verbindung mit spektroskopischen Untersuchungen weitere Aufklärung bringen. Bei konstanter Elutionskonstante E_e ergeben sich in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in den eben zitierten Diagrammen Elementfolgen, die in irgendeiner Form der Stabilität der Chlorokomplexe proportional sein müssen.

Neben diesen komplexchemischen Aussagemöglichkeiten steht zweifellos die Anwendung auf analytische Probleme für quantitative Trennungen im Vordergrund. Da zur Elution der zur Bindung notwendige Chlorokomplex durch Dissoziation zerstört wird, ergeben sich für den Ionenaustausch selbst besondere Vorteile. Die Verwendung des einfachen Komplexbildungsmittels Salzsäure erlaubt jede gewünschte weitere Verarbeitung der Eluate zur quantitativen Endbestimmung der Elemente und verursacht keine besonderen Kosten.

Hervorzuheben sind die mit Hilfe der Elutionskonstanten auszuführenden Berechnungsmöglichkeiten über den Trenneffekt. Einmal

aufgestellte Trennungsgänge können für neue Bedingungen mit gewisser Fehlerbreite umgerechnet werden, wobei das zeitraubende empirische Arbeiten ganz entfällt bzw. stark eingeschränkt werden kann.

In einem Überblick wurden sämtliche möglichen quantitativen Trennungen für die untersuchten Elemente zusammengestellt, woraus — in Verbindung mit früher dargelegten Beispielen — die breite Anwendungsmöglichkeit des Trennungsprinzipes in der analytischen Chemie für Forschung, Lehre und Praxis zu entnehmen ist.

Literatur

[1] Blasius, E., u. M. Negwer: Naturwissenschaften **39**, 257 (1952). — [2] Jentzsch, D.: diese Z. **148**, 321 (1955). — [3] Jentzsch, D.: diese Z. **148**, 325 (1955). — [4] Jentzsch, D.: diese Z. **150**, 241 (1956). — [5] Jentzsch, D.: Vortrag auf der Tagung für Analytische Chemie, Leipzig, 1. 7. 1955; Chem. Techn., im Druck. — [6] Jentzsch, D.: Chem. Techn. **7**, 189 (1955). — [7] Jentzsch, D.: Vortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft deutscher Chemiker, München, 15. 9. 1955; Ref. Angew. Chem. — [8] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 1 (1955). — [9] Jentzsch, D., u. I. Frotscher: diese Z. **144**, 17 (1955). — [10] Jentzsch, D., I. Frotscher, G. Schwerdtfeger u. G. Sarfert: diese Z. **144**, 8 (1955). — [11] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955). — [12] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **147**, 21 (1955). — [13] Kraus, K. A., and G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **73**, 9, 2900 (1951). — [14] Kraus, K. A., and G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1457, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). — [15] Kraus, K. A., and F. Nelson: J. Amer. chem. Soc. **76**, 984 (1954). — [16] Kraus, K. A., u. Mitarb.: J. physic. Chem. **58**, 11 (1954). — [17] Moore, G. E., and K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950). — [18] Moore, G. E., and K. A. Krause: J. Amer. chem. Soc. **74**, 843 (1952); vgl. diese Z. **147**, 145 (1955). — [19] Nelson, F., and K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **76**, 5916 (1954). — [20] Nelson, F., and K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **77**, 329 (1955). — [21] Wiberg, E., u. Mitarb.: Angew. Chem. **66**, 443 (1954). — [22] Wickbold, R.: diese Z. **132**, 241, 321, 401 (1951).

Dr. D. Jentzsch, Dipl.-Chem., z. Zt. Altena/Westf., Gartenstr. 48

Aus dem ehemaligen Institut für anorganische und analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn durch Anionenaustausch*

Von

Robert Klement und Adalbert Kühn**

(Eingegangen am 4. Juni 1956)

Es gibt zahlreiche Verfahren und Vorschläge zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, die auf den verschiedensten Prinzipien beruhen[2]. Fast alle sind in der Ausführung schwierig, und viele arbeiten unbefriedigend. Deshalb erscheint es angebracht, die auch für das technische

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Diplomarbeit A. Kühn, Universität München, März 1956.

Laboratorium wichtige Trennung auf eine neuartige Weise zu versuchen. Hierzu bietet sich das so oft mit großem Vorteil benutzte Ionenaustauschverfahren geradezu an.

Da alle drei Elemente in Form stabiler Anionen vorkommen können, erscheint es am aussichtsreichsten, die Trennung mit Hilfe von Anionenaustauschern auszuführen. Als Anionen der drei Elemente kommen solche der Oxo- und der Thiosäuren in Betracht, und zwar diejenigen, in denen die Elemente in ihren höchsten Oxydationsstufen vorliegen. Am besten ausgearbeitet ist die Trennung mit Hilfe der Thio-Anionen, die hier beschrieben werden soll.

Die Sulfide der drei Elemente werden in Natriumpolysulfidlösung zu Thioarsenat, Thioantimonat und Thiostannat gelöst. Diese Lösung wird auf den Anionenaustauscher in der OH-Form, z. B. Dowex 2, gebracht, und alle drei Thio-Anionen werden gebunden. Nach dem Auswaschen des Austauschers mit Wasser werden die Thio-Anionen durch Kalilauge steigender Konzentration in der Reihenfolge Zinn, Arsen und Antimon (außerdem aus überschüssigem Natriumpolysulfid stammendes Sulfid) abgelöst. Es wird für Zinn 0,5 n, für das Arsen 1,2 n und für das Antimon 3,5 n Kalilauge verwendet. Das Thioantimonat ist sehr fest am Austauscher gebunden und erfordert deshalb zur quantitativen Ablösung eine beträchtliche Menge Kalilauge*. Aus den alkalischen Eluaten werden die einzelnen Sulfide durch Ansäuren mit Salzsäure ausgefällt. Infolge der hierbei entstehenden sehr großen Menge an Kaliumchlorid sind die ausgefällten Sulfide zur unmittelbaren quantitativen Bestimmung nicht rein genug; sie müssen umgefällt werden. Obwohl die Trennung der drei Elemente an sich nach dem Austauscherverfahren denkbar einfach ist und durch die Anwendung bekannter Einrichtungen zur Konstanthaltung des Durchlaufens der Lösungen nur geringer Aufsicht bedarf, außerdem quantitativ verläuft, ist das Verfahren doch umständlich, weil es einmal zur Bewältigung der großen Mengen Kalilauge ziemlich zeitraubend ist, und weil zum anderen Mal die zurückgewonnenen Sulfide umgefällt werden müssen, was noch einmal Zeit und Arbeit erfordert. Wenn es sich aber nur um Teiltrennungen handelt, z. B. Zinn-Arsen oder Zinn-Antimon, so hat es wegen seiner Einfachheit bestimmt Vorzüge gegenüber den bisher bekannten Verfahren. Es ist aber unbedingt vorteilhaft im Anschluß an den „Freiberger Aufschluß" von Legierungen, die eines oder mehrere der drei Elemente enthalten. Der wäßrige Auszug der Schmelze kann unmittelbar verarbeitet werden, besser ist es aber, auch hier zuerst die Sulfide wieder auszufällen und dann nach der hier beschriebenen Weise weiterzuverfahren.

---

* Schon früher war beobachtet worden, daß das Trithiocarbonat-Anion von einem Anionenaustauscher (Amberlite IRA 410) sehr fest gebunden wird[5].

Die Trennung des Arsens von Antimon läßt sich, wie länger zurückliegende Versuche gezeigt haben, bei Verwendung der Oxo-Anionen bequemer ausführen[9, 4]. Hierbei wird ein Anionenaustauscher, z. B. Amberlite IRA 400, in der Sulfat-Form verwendet. Von diesem wird aus einer schwach alkalischen Lösung von Arsenat und Antimonat (genauer Hexahydroxo-antimonat $[Sb(OH)_6]^-$) nur das Arsenat gebunden, während das Antimonat quantitativ durchläuft. Das Arsenat kann durch 8%ige Kalilauge eluiert werden. In den getrennten Lösungen werden die Elemente jodometrisch bestimmt. Stannat wird vom Sulfat-Austauscher nicht quantitativ gebunden, so daß es also bei Gegenwart von Antimonat dieses verunreinigt[8]. Wird der Anionenaustauscher in der OH-Form verwendet, so wird zwar auch das Stannat quantitativ festgehalten, aber es hat sich kein Eluiermittel finden lassen, das eine scharfe quantitative Trennung des Zinns von Arsen bzw. von Antimon bewirkt.

Es sind auch einige Versuche ausgeführt worden, um Germanium von Arsen bzw. Antimon unter Verwendung der Thio-Anionen zu trennen. Grundsätzlich wird Thiogermanat von einem Anionenaustauscher in der OH-Form, z. B. Dowex 2, quantitativ gebunden. Es kann durch 0,5 n Kalilauge eluiert und dadurch von Arsen bzw. von Antimon, die erst durch stärkere Kalilauge abgelöst werden, getrennt werden. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse sind aber zu dürftig, um mitgeteilt werden zu können.

Es mögen noch einige lange zurückliegende Versuche erwähnt werden, die gezeigt haben, auf wie einfache Weise sich Arsen in der dreiwertigen Form von Schwermetallen, wie Blei, Kupfer, Quecksilber und Zinn trennen läßt[10]. Bei Verwendung des Kationenaustauschers Wofatit F in der H-Form werden die genannten Schwermetallkationen gebunden, während das Arsen quantitativ durchläuft und im Durchlauf unmittelbar titrimetrisch bestimmt werden kann. Die Schwermetalle werden durch eine passende Säure eluiert und können in den Eluaten auf eine bekannte Weise ermittelt werden. Von einer Wiedergabe der sehr guten Analysenwerte kann bei der Einfachheit des Problems abgesehen werden.

Beschreibung der Versuche

Vorbemerkungen

Für die Trennung der Thio-Anionen ist nur der Anionenaustauscher Dowex 2 (20—50 Maschen) verwendet worden. Er wird in einer Schicht von 12—13 cm Höhe und 1,7 cm Durchmesser in eine einfache Glassäule mit Überlauf zwischen Pfropfen aus Polyacrylnitrilwatte eingefüllt und durch 3 n Kalilauge in die OH-Form gebracht. Bei der Verwendung färbt sich die obere Zone der Austauscherschicht rötlich-braun. Durch Behandlung des Harzes mit 10%igem Wasserstoffperoxyd wird die ursprüngliche hellgelbe Farbe wiederhergestellt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser ist der Austauscher wieder gebrauchsfähig. Auch nach mehrmaliger Verwendung und Regenerierung behält er seine Eigenschaften bei.

Die *Arsen*lösung wird aus Arsenik und Natronlauge, die *Antimon*lösung aus Antimon(III)-oxyd und Salzsäure und die *Zinn*lösung aus Zinn(II)-chlorid bereitet. Der Gehalt der Lösungen wird in bekannter Weise ermittelt.

3%ige Natriumpolysulfidlösung wird bereitet durch Behandlung einer Lösung von 3 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ in 100 ml Wasser mit 0,6 g Schwefelpulver, die unter Rühren bis zum beginnenden Blasenwerfen erhitzt wird. Die Lösung bleibt noch etwa 5 min stehen, dann wird der ungelöste Schwefel abfiltriert.

Um zu den Anionen SnS_3^{2-}, AsS_4^{3-} und SbS_4^{3-} zu gelangen, fällt man aus den salzsauren Lösungen der drei Elemente die Sulfide aus und sammelt sie auf einem Filter in einem Jenaer Analysentrichter mit Hahn. Nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser durchstößt man das Filter und spült die Hauptmenge der Sulfide mit Wasser in das Fällungsgefäß. Bei geschlossenem Hahn löst man den Rest der Sulfide auf dem Filter in 50 ml heißer 3%iger Natriumpolysulfidlösung. Nachdem sich alles gelöst hat, läßt man die Lösung in das Fällungsgefäß fließen und löst darin die Sulfide auf. Das Filter wäscht man mit heißem Wasser aus, bis das Volumen des Filtrates etwa 100—120 ml beträgt. Die erkaltete Thiosalzlösung wird auf den Austauscher gebracht. — Ein größerer Überschuß an Natriumpolysulfid muß vermieden werden, um den Austauscher nicht mit Polysulfid-Ionen zu erschöpfen.

Für die Trennung des Arsenates von Antimonat ist der Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 benutzt worden. Nachdem der Austauscher durch Kalilauge in die OH-Form verwandelt ist, wird er nach dem Auswaschen mit Wasser mit einer 10%igen Kaliumsulfatlösung erschöpfend behandelt und dann mit Wasser sulfatfrei gewaschen. Die Arsenat- und die Antimonatlösung werden aus käuflichen Salzen bereitet.

Die qualitativen Versuche zur Ermittlung der optimalen Trennungsbedingungen werden nicht mitgeteilt.

I. Trennung des Zinns von Arsen

Nachdem, wie vorstehend beschrieben, die Lösung des Thiostannates und Thioarsenates auf den Austauscher gebracht worden ist, läßt man sie mit einer Geschwindigkeit von etwa 2—3 ml/min durchlaufen. Der Austauscher wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Mit der gleichen Geschwindigkeit (bei allen Trennungen) wird dann zuerst mit 700 ml 0,5 n Kalilauge das Thiostannat eluiert. Danach wird das Thioarsenat durch 1400 ml 2,5 n Kalilauge abgelöst. Die getrennt aufgefangenen Eluate werden mit Salzsäure schwach angesäuert. Das Zinnsulfid wird in 50 ml 0,5 n Natronlauge und 3 ml Perhydrol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Verkochen des Wasserstoffperoxydes wird in bekannter Weise Zinn(IV)-oxydhydrat gefällt, das als Zinndioxyd ausgewogen wird. — Das ausgefällte Arsensulfid wird abfiltriert und zur Entfernung des mitgerissenen Kaliumchlorides umgefällt. Hierzu wird es in Ammoniumsulfid gelöst und aus dieser Lösung durch Ansäuern ausgefällt. Diese Umfällung ist nötig, weil bei der titrimetrischen Bestimmung des Arsens nach Konopik u. Zwiauer[7] Chlorid stört. Die Ergebnisse einiger Trennungen sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. *Trennung des Zinns von Arsen*

Gegeben		Gefunden	Fehler	Gefunden	Fehler
mg Sn	mg As	mg Sn	%	mg As	%
58,4	99,0	58,4	0	98,3	— 0,7
87,6	49,5	87,9	+ 0,3	49,2	— 0,6
87,6	99,0	88,1	+ 0,6	97,7	— 1,3
58,4	49,5	58,3	— 0,2	49,3	— 0,4

II. Trennung des Zinns von Antimon

Nach der üblichen Vorbereitung werden die vom Austauscher gebundenen Anionen eluiert, und zwar das Thiostannat zuerst durch 700 ml 0,5 n Kalilauge und dann das Thioantimonat durch 1500 ml 3,5 n Kalilauge. Zinn wird als Zinndioxyd bestimmt, während das Antimon nach der Umfällung des Sulfides nach Konopik u. Zwiauer[7] ermittelt wird (näheres siehe unter 3). In Tab. 2 sind Analysenbeispiele angegeben.

Tabelle 2. *Trennung des Zinns von Antimon*

Gegeben mg Sn	Gegeben mg Sb	Gefunden mg Sn	Fehler %	Gefunden mg Sb	Fehler %
58,4	35,9	58,7	+ 0,5	36,2	+ 0,8
87,6	71,8	88,4	+ 0,9	71,2	— 0,8
58,4	71,8	58,8	+ 0,7	72,1	+ 0,4
58,4	71,8	58,7	+ 0,5	70,9	— 1,2

III. Analyse von Legierungen, die Zinn und Antimon enthalten

200–300 mg der Legierung (Weiß- oder Schriftmetall) werden mit 700 mg Schwefelpulver und 1200 mg wasserfreiem Kaliumcarbonat nach der für den „Freiberger Aufschluß" üblichen Weise[1] geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit 100 bis 150 ml heißem Wasser aufgenommen. Nach der Klärung der Flüssigkeit (5—6 Std) filtriert man vom Niederschlag ab und wäscht diesen mit 2%iger Natriumsulfidlösung aus. Das Filtrat wird angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages von Zinn- und Antimonsulfid (und Schwefel) wird das Filter durchstoßen, und die Hauptmenge des Niederschlages wird in das Fällungsgefäß gespült. Der auf dem Filter befindliche Rest des Niederschlages wird mit etwa 30—50 ml heißer 3%iger Natriumpolysulfidlösung (bei geschlossenem Hahn) gelöst. Dann läßt man die Lösung ablaufen und wäscht das Filter mit heißem Wasser nach. Das Volumen der Lösung soll jetzt etwa 100—150 ml betragen. Nach 2—3 Std wird vom noch nicht gelösten Schwefel direkt in das Vorratsgefäß der Austauschersäule abfiltriert, und das Filter wird mit 2%iger Natriumpolysulfidlösung ausgewaschen. Nachdem die Lösung durch die Säule gelaufen und diese mit Wasser gewaschen ist, wird das Zinn mittels 900 ml 0,5 n Kalilauge eluiert. Anschließend wird das Antimon durch 1200 ml 3,5 n Kalilauge abgelöst. Die Eluate werden auf 500 bzw. 900 ml eingeengt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und alsbald filtriert. Die Bestimmung des Zinns bzw. Antimons geschieht wie oben angegeben.

Zur Antimonbestimmung nach Konopik u. Zwiauer[7] wird das — wie unter 1. bei Arsen beschrieben — umgefällte Antimonsulfid in 10—15 ml 10%iger Natriumpolysulfidlösung auf dem Filter gelöst. Die Lösung wird in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben aufgefangen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach Aufsetzen eines Trichters als Tropfenfänger wird das Wasser unter mäßigem Erwärmen abgedampft. Nach dem Auftreten der ersten Nebel wird mit voller Hitze weiter gekocht, wobei der Kolben mit einer Blechhülle als Wärmeisolierung umgeben ist. Nach etwa 15 min ist der Niederschlag und der überschüssige Schwefel in Lösung gegangen. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser verdünnt, mit 2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

Bei gleichzeitiger Ausführung von 2 Bestimmungen werden etwa 2½ Tage Arbeitszeit benötigt, die sich bei Reihenanalysen noch verkürzen läßt.

Von verschiedenen Analytikern ausgeführte Bestimmungen sind in Tab. 3 angeführt.

Tabelle 3. *Analyse von Legierungen, die Zinn und Antimon enthalten*

Legierung	Gegeben % Sn	Gegeben % Sb	Gefunden % Sn	Gefunden % Sb	Analytiker
Weißmetall . .	70,6	3,1	70,2	2,8	K.
	21,5	11,7	21,7	11,7	L.
			21,4	11,3	L.
			Mittel 21,55	Mittel 11,5	
Schriftmetall .	5,7	30,3	5,6	29,9	L.
	18,8	10,2	18,6	10,1	L.
			18,5	10,6	B.

IV. Trennung von Arsen und Antimon

a) Mit Hilfe der Thio-Anionen. Bei der Trennung von Thioarsenat und Thioantimonat muß die Konzentration der Kalilauge zur Ablösung des Thioarsenates geringer sein als bei Abwesenheit von Thioantimonat. Durch 2,5 n Kalilauge, wie sie bei der Trennung des Arsens von Zinn angewendet werden kann, wird etwas Thioantimonat eluiert. Es darf bei Anwesenheit von Thioantimonat nur 1,2 n Kalilauge verwendet werden. Leider muß aber auch deren Menge stark vergrößert werden, so daß diese Trennung etwas zeitraubender wird.

Nach der üblichen Vorbereitung werden die vom Austauscher gebundenen Thio-Anionen eluiert. Zuerst wird das Thioarsenat durch 3500 ml 1,2 n Kalilauge abgelöst, dann wird das Thioantimonat durch 1500 ml 3,5 n Kalilauge eluiert. Die ersten zweimal 700 ml des Arsen-Eluates werden getrennt aufgefangen und weiterverarbeitet, die restlichen 2100 ml werden auf 700 ml eingeengt und dann angesäuert. Die Niederschläge des Arsensulfides werden auf einem Filter gesammelt und wie üblich weiterbehandelt. Die in Tab. 4 angeführten Analysenbeispiele zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Tabelle 4. *Trennung des Arsens von Antimon mit Hilfe der Thio-Anionen*

Gegeben mg As	Gegeben mg Sb	Gefunden mg As	Fehler %	Gefunden mg Sb	Fehler %
49,5	71,8	49,1	— 0,8	71,5	— 0,4
49,5	35,9	49,2	— 0,5	35,9	± 0,0

b) Mit Hilfe der Oxo-Anionen. Der Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 (20 –50 Maschen) wird, wie auf S. 149 beschrieben, in die Sulfatform gebracht und in der von KLEMENT[3] angegebenen Säulenform verwendet.

1. Versuche mit reinen Lösungen

Lösungen von Kaliumarsenat und Kaliumantimonat* werden auf den Austauscher gebracht. Die durchlaufende Lösung enthält das Antimonat, während das Arsenat vom Austauscher gegen Sulfat ausgetauscht und gebunden wird. Zur vollständigen Entfernung des Antimonats wird der Austauscher mit 400 ml destillierten Wassers, das mit Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 0,3 g Kaliumhydroxyd p. a. versetzt ist, ausgewaschen. Durchlauf und Waschflüssigkeit

* 10 g käufliches „Kaliumpyroantimonat" werden mit 5 g Kaliumhydroxyd, einigen Tropfen Perhydrol und 150 ml Wasser eine Zeitlang gekocht. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung auf 500 ml aufgefüllt. Der Antimongehalt wird jodometrisch ermittelt, er beträgt etwa 10 mg/ml.

werden auf ein kleines Volumen eingedampft, und das Antimonat wird darin nach Kolthoff[6] jodometrisch bestimmt. Das Arsenat wird in der von Klement[3] beschriebenen Weise „umgekehrt" durch Behandlung des Austauschers mit 100 ml 8%iger Kalilauge eluiert. Das Eluat wird eingedampft und das Arsenat nach Kolthoff[6] jodometrisch ermittelt. Der Austauscher wird mit Wasser ausgewaschen und wieder mit Kaliumsulfatlösung behandelt. Die angegebene Größe der Austauschersäule reicht für die Bindung von etwa 80 mg As aus. Der Antimonmenge sind nach oben hin keine Grenzen gesetzt. In Tab. 5 ist eine Auswahl aus zahlreichen Bestimmungen angegeben[9]. Die Genauigkeit des Verfahrens ist recht zufriedenstellend.

Tabelle 5. *Trennung des Arsens von Antimon mit Hilfe der Oxo-Anionen*

Arsen			Antimon		
Gegeben mg	Gefunden mg	Fehler %	Gegeben mg	Gefunden mg	Fehler %
Versuche mit reinen Lösungen					
81,8	82,0	+ 0,24	216,8	215,0	— 0,83
81,8	82,0	+ 0,24	216,8	214,9	— 0,87
83,9	82,4	— 1,78	108,4	108,3	— 0,13
83,9	83,2	— 0,88	54,2	53,1	— 2,0
84,1	83,6	— 0,6	99,6	100,0	+ 0,43
42,0	42,7	+ 1,8	99,6	99,3	— 0,3
42,0	42,0	± 0,0	199,2	198,2	— 0,5
16,8	17,0	+ 1,2	205,8	205,7	— 0,05
8,4	8,6	+ 2,4	102,9	102,7	— 0,25
76,0	75,9	— 0,13	56,6	56,3	— 0,5
76,0	75,9	— 0,13	20,6	21,3	+ 3,5
163,0	162,5	— 0,31	215,2	213,9	— 0,6
Versuche mit vorheriger Fällung der Sulfide					
97,0	97,8	+ 0,8	98,0	97,9	— 0,12
73,3	73,2	— 0,14	67,5	66,3	— 1,8
79,9	79,8	— 0,13	100,0	100,4	+ 0,4

2. Versuche mit gefällten Sulfiden

Da Arsen und Antimon bei praktischen Analysen in den meisten Fällen als gefällte Sulfide auftreten, ist es erforderlich, das Verfahren auf diese anzuwenden. Hierzu werden aus einer Lösung, die dreiwertiges Arsen und dreiwertiges Antimon enthält, die Sulfide durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Sulfide werden auf einem Papierfilter in einem mit einem Hahn versehenen Trichter gesammelt und ausgewaschen. Nach dem Schließen des Hahnes werden die Sulfide in einer Mischung aus höchstens 15 ml 10%iger Kalilauge und 2—4 ml Perhydrol gelöst. Hierbei ist wegen der Gasentwicklung der Trichter bedeckt zu halten. Nach vollständiger Auflösung öffnet man den Hahn des Trichters und läßt die Lösung in ein Becherglas laufen, in dem man auch das Waschwasser auffängt. Nach dem Verkochen des überschüssigen Wasserstoffperoxydes und Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird die Trennung des entstandenen Arsenates und Antimonates in der unter 1. beschriebenen Weise ausgeführt. Es muß darauf geachtet werden, daß die auf den Austauscher zu bringende Lösung nicht zu stark alkalisch ist, weil sonst das Arsenat nicht gebunden wird. Gegebenenfalls muß die Lösung mit Wasser stärker verdünnt werden. Neutralisieren der überschüssigen Lauge mit Salzsäure oder Schwefelsäure ist nicht ratsam, weil durch den höheren Anionengehalt der Lösung

die Wirkung des Austauschers ebenfalls abgeschwächt wird. In Tab. 5 sind die Ergebnisse einiger so ausgeführter Trennungen enthalten*. Auch hier sind die Fehler im allgemeinen unerheblich.

V. Trennung von Zinn, Arsen und Antimon

Die Analysenlösung wird in üblicher Weise vorbereitet. Die vom Austauscher gebundenen Thio-Anionen werden folgendermaßen nacheinander eluiert: Thiostannat mit 700 ml 0,5 n Kalilauge, Thioarsenat mit 3500 ml 1,2 n Kalilauge und Thioantimonat mit 1500 ml 3,5 n Kalilauge. Die Verarbeitung der getrennt aufgefangenen Eluate geschieht wie vorstehend beschrieben; Ergebnisse sind aus Tab. 6 zu entnehmen.

Tabelle 6. *Trennung von Zinn, Arsen und Antimon*

Zinn			Arsen			Antimon		
Gegeb. mg	Gefun. mg	Fehler %	Gegeb. mg	Gefun. mg	Fehler %	Gegeb. mg	Gefun. mg	Fehler %
58,4	58,2	— 0,3	49,5	48,9	— 1,2	71,8	72,1	+ 0,4
87,6	88,4	+ 0,9	49,5	49,4	— 0,2	35,9	36,2	+ 0,8

Zusammenfassung

Es wird die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn mittels Anionenaustausches mit Hilfe der Thio-Anionen beschrieben. Die vom Austauscher in der OH-Form gebundenen Thio-Anionen der drei Elemente werden durch Kalilauge steigender Konzentration in der Reihenfolge Zinn (0,5 n), Arsen (1,2 bzw. 2,5 n) und Antimon (3,5 n) eluiert. — Die Trennung von Arsen und Antimon ist mit Hilfe der Oxo-Anionen an einem Anionenaustauscher in der Sulfatform möglich. — Es wird auf die Möglichkeit der Trennung des Germaniums von Arsen bzw. von Antimon in Form der Thio-Anionen mit einem Anionenaustauscher in der OH-Form hingewiesen.

Literatur

[1] Biltz, H., u. W. Biltz: Ausführung quantitativer Analysen, 5. Aufl., S. 251, Zürich 1947. — [2] Handb. d. analyt. Chemie, herausgegeb. von W. Fresenius u. G. Jander, III. Teil, Band V aγ, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. — [3] Klement, R.: diese Z. **136**, 17 (1952). — [4] Klement, R.: Acta Albertina Ratisbonensia **21**, 93 (1954/55); siehe auch O. Samuelson: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Stockholm und New York S. 159. — [5] Klement, R.: Naturwissenschaften **42**, 154 (1955). — [6] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse, II. Teil. S. 440, 441. Berlin 1931. — [7] Konopik, N., u. J. Zwiauer: Mh. Chem. (Wien) **83**, 1493 (1952); vgl. diese Z. **143**, 56 (1954). — [8] Mussbach, H.: Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt, Univ. München 1952. — [9] Pförtner, G.: Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt, Univ. München 1952. — [10] Rohm, E.: Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt, Univ. München 1951.

Prof. Dr. R. Klement, München 22, Kaulbach-Str. 59

* Die Analysen sind von fortgeschrittenen Studenten (Herren Bauriedl, Eisenmann und Rother) ausgeführt worden.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Einfache Natriumbestimmung durch Ionenaustauscher Lewatit S 100*

Von

A. Musil und **H. Reimers**

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Juni 1956)

Die Analyse der Alkalien ist durch die Einführung des Tetraphenyloborats zur Bestimmung von Kalium, Ammonium, Rubidium und Cäsium bedeutend verbessert worden.

Der durch Wittig erfolgten Entdeckung, daß Tetraphenyloborat mit Kalium einen schwerlöslichen Niederschlag gibt[5], folgten zahlreiche Veröffentlichungen die die analytische Auswertung dieser Reaktion beschrieben. Eine ausführliche Zusammenfassung in Form einer kritischen Betrachtung aller dieser Methoden ist von W. Geilmann u. W. Gebauhr[1, 2] publiziert worden.

Die Methode zeichnet sich durch hohe Genauigkeit, einfache Handhabung und Schnelligkeit aus.

Im Gegensatz zum K, Rb, Cs und NH_4 bereitet die Bestimmung des Natriums, besonders im Halbmikromaßstab, immer noch Schwierigkeiten und fordert auch einen ungleich größeren apparativen Aufwand, sofern man nicht physikalisch-chemische Methoden zur Alkalibestimmung anwendet. Samuelson und später Wiesenberger[3, 4], beweisen in ihren grundlegenden Arbeiten, daß sich Natrium-Ionen mit Hilfe eines Ionenaustauschers in der $H^{\cdot}$-Form quantitativ und stöchiometrisch gegen Wasserstoff-Ionen austauschen lassen:

$$AtSO_3H + Na^{\cdot} \rightarrow AtSO_3Na + H^{\cdot} .$$

Ferner stellten besonders Samuelson u. Schramm[4] fest, daß in einem Anionenaustauscher in der OH^--Form alle Anionen gegen OH^--Ionen ausgetauscht werden können.

$$AtNH_3OH + NaCl \rightarrow AtNH_3Cl + NaOH$$

Durch diese beiden Reaktionen war es möglich, das Natrium auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen. Im Halbmikromaßstab stößt diese Bestimmung, besonders bei größeren Flüssigkeitsvolumina, jedoch auf Schwierigkeiten. Wir versuchten daher mit Hilfe eines Kationenaustauschers, der zuvor in die Kaliumform übergeführte worden war, die

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

schwer bestimmbaren Natrium-Ionen quantitativ und stöchiometrisch gegen die leicht bestimmbaren Kalium-Ionen auszutauschen. Obgleich Kalium-Ion eine größere Affinität zum Austauscher hat als das Natrium-Ion und die Säule daher eher erschöpft sein dürfte, konnten wir nach etwa 30 Bestimmungen in einer Säule von 20 × 250—300 mm noch keine Störungen bemerken. Wir beobachteten jedoch, daß der Austauscher schon beim Stehen über Nacht geringe, aber durchaus nachweisbare Kaliummengen an das Wasser abgibt. Durch kurzes Auswaschen der Säule vor neuer Inbetriebnahme kann diese Fehlerquelle einwandfrei ausgeschaltet werden.

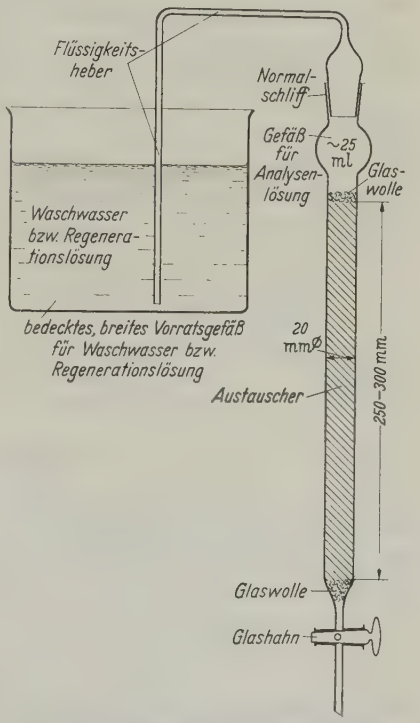


Abb. 1 Austauschersäule mit Heber zur kontinuierlichen und selbsttätigen Auswaschung

Wir untersuchten mehrere Typen von Austauscherharzen und fanden, daß für unsere Zwecke sowohl bei der Überführung in die Kaliumform (die Austauscher sind in der H-Form handelsüblich) wie auch beim Austausch des Natriums gegen Kalium nach der Reaktionsgleichung

$$AtSO_3K + Na^{\cdot} \rightarrow AtSO_3Na + K^{\cdot}$$

Polymerisationsharze am geeignetsten sind. Verwendet wurde das stark saure Polystyrolharz vom Sulfonsäuretyp Lewatit S 100.

Bei der Bestimmung des Kaliums im so erhaltenen Filtrat stört bei Verwendung der bisher beschriebenen Säulen das relativ große Flüssigkeitsvolumen. Um nun dieses möglichst gering zu halten, konstruierten wir eine Austauschersäule, die auf einer kontinuierlichen Auswaschung des Filterbettes beruht.

Es wird nämlich beim diskontinuierlichem Auswaschen die über dem Austauscher stehende Lösung durch das Waschwasser stufenweise in ihrer Konzentration geändert, was zur Folge hat, daß die Konzentration im Filtrat auch diskontinuierlich abnimmt und erst nach Durchlauf von relativ viel Waschwasser den Nullwert erreicht.

Dieser Wert wird beim kontinuierlichen Auswaschen viel eher erreicht, weil das Volumen der über dem Austauscher stehenden Lösung stets sehr gering ist. Diese Volumenverringerung erreichten wir durch Anbringen

eines Flüssigkeitshebers, der gleichzeitig ein Trockenlaufen der Säule verhindert und den Waschvorgang völlig automatisiert.

Mit der im apparativen Teil genauer beschriebenen Säule haben wir nie eine Störung bemerkt. Austauschersäulen mit hochgebogenem Hahn wurden wegen merklicher Schrumpfung des Filterbettes nicht verwendet.

Apparativer Teil

In der von uns verwendeten Säule mit einem inneren Durchmesser von 20 mm (Abb. 1) nimmt das Filterbett eine Höhe von etwa 300 mm ein. Über und unter dem Austauscherharz befindet sich je ein Pfropfen aus Glaswolle. Am unteren Ende befindet sich ein Glashahn mit einer 1 mm- oder 1,5 mm-Bohrung. Über dem Austauscherfilter ist eine kugelförmige Erweiterung von 25—40 ml Inhalt zur Aufnahme der Probelösung angebracht. Am oberen Ende der Säule ist ein Normalschliff angeschmolzen, in den nach fast vollständigem Einsinken der Probelösung der Heber eingesetzt wird. Dieser taucht mit seinem freien Ende in das Vorratsgefäß für Waschwasser (oder im Falle der Regeneration in das Gefäß mit der Regenerationslösung) ein. Der Heber muß so aufgesetzt werden, daß die über dem Harz stehende Flüssigkeitsmenge möglichst gering ist.

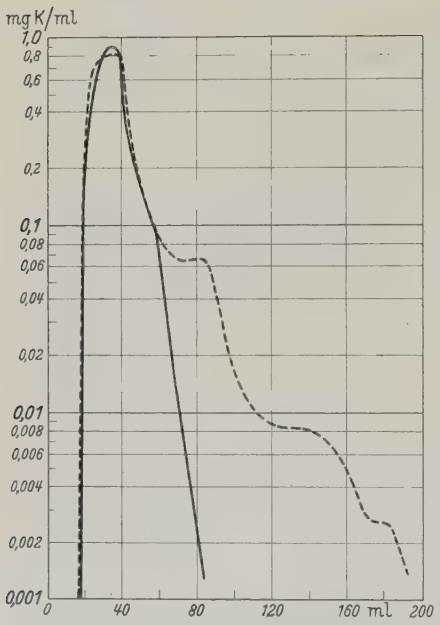


Abb. 2 Konzentrationsverteilung des Kaliums im Filtrat in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen. ——— kontinuierliche, — — — — diskontinuierliche Elution

Zum Vergleich der kontinuierlichen mit der diskontinuierlichen Auswaschung untersuchten wir die Konzentrationsverteilung im Filtrat, die wir über die Leitfähigkeit bestimmten und in Abhängigkeit von der Milliliter-Anzahl graphisch auftrugen (Abb. 2).

Wir verwendeten bei diesen Versuchen jeweils 15,04 mg Na^+ (als Chlorid) in 20 ml Wasser.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß sich das gesamte Kalium beim kontinuierlichen Auswaschen in weniger als 100 ml befindet, wohingegen beim diskontinuierlichen Auswaschen erst nach etwa 200 ml die Konzentration von 0,001 mg/ml unterschritten wird. Das Flüssigkeitsvolumen wurde also auf mindestens die Hälfte herabgedrückt.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Kaliumform des Austauschers. Der üblicherweise mit Salzsäure vorbehandelte Austauscher wird in die Säule eingefüllt und solange kontinuierlich mit KCl-Lösung behandelt, bis die abfließende Lösung neutral reagiert. Dann wird mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat kalium- und chloridfrei ist. Dies wurde durch die Reaktionen gegen $AgNO_3$-Lösung und gegen eine 2%ige

Natriumtetraphenyloboratlösung festgestellt. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß die Durchlaufgeschwindigkeit nicht zu groß (bei Verwendung einer Säule von unseren Ausmaßen bis zu 5 ml/min) ist.

2. Vorbehandlung. Vor der Inbetriebnahme ist der Austauscher nach längerem Stehen — bereits nach Stehen über Nacht — erneut auszuwaschen, wobei etwa 50—60 ml Waschflüssigkeit im allgemeinen ausreichen.

3. Der Austausch. Nach der Vorbehandlung wird die Na-Lösung in den Raum über dem Austauscherharz eingefüllt. Wir verwendeten eine Natriumchloridlösung.

Der untere Hahn wird auf eine nicht zu große Durchlaufgeschwindigkeit (wir arbeiteten im allgemeinen mit etwa 5 ml/min) eingestellt. Ist der größte Teil der Lösung eingesunken, so wird der Heber aufgesetzt. Über dem Austauscherharz soll sich nur noch ein möglichst geringes Flüssigkeitsvolumen befinden. Nach etwa 100 ml befindet sich alles ausgetauschte Kalium im Filtrat.

4. Die Bestimmung. Im so erhaltenen Filtrat wurde das Kalium nach einer der erwähnten Methoden mit Tetraphenyloborat gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Die Dauer der Bestimmung ist sehr gering. Nach einiger Übung liegt das Resultat nach etwas mehr als 1 Std vor. Die reine Arbeitszeit beträgt 20—25 min.

5. Berechnung. Der analytische Faktor ist äußerst günstig. Er beträgt

$$F = 0{,}06418$$
$$\log F = \quad 80740.$$

Beleganalysen

Verwendetes Salz: NaCl.

gegeben mg Na	gefunden mg Na	Fehler mg Na	
8,60	8,52	— 0,08	
8,60	8,55	— 0,05	
8,60	8,57	— 0,03	
8,60	8,64	+ 0,04	
8,60	8,59	— 0,01	
11,91	11,85	— 0,06	
11,01	11,17	+ 0,16	(Säule nicht vorge-
10,55	10,54	— 0,01	waschen)
9,16	9,15	— 0,01	
9,63	9,62	— 0,01	
9,52	9,47	— 0,05	
11,42	11,33	— 0,09	
7,97	7,99	+ 0,02	
8,80	8,82	+ 0,02	
11,40	11,40	± 0,00	
15,95	15,90	— 0,05	
8,30	8,24	+ 0,06	

Analyse eines Braunschlammes:
gefunden 2,4% Na; angegeben 2,5% Na.
Analyse eines Kryoliths:
gefunden 32% Na; angegeben 32—33% Na.

Auf ähnliche Weise wurden andere Elemente bestimmt und wir werden zur gegebenen Zeit darüber berichten.

Abschließend danken wir der Firma Heyl & Co., Hildesheim, für die Überlassung von Kalignost und den Farbenwerken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Austauscherharzen.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Natrium mittels Tetraphenyloborat angegeben. Mit Hilfe eines stark sauren Kationaustauschers in der Kaliumform wird das Natrium quantitativ und stöchoimetrisch gegen Kalium ausgetauscht und dieses mit Kalignost bestimmt.

Durch Verwendung einer neuartigen Säule wird das Volumen des Filtrats gering gehalten.

Eine Natriumgesamtbestimmung erfordert etwa eine Stunde Zeitdauer. Die reine Arbeitszeit beträgt 25 min.

Literatur

[1] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **139**, 161 (1953). — [2] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **142**, 241 (1954). — [3] Samuelson, O.: diese Z. **116**, 328 (1939). — [4] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, S. 117ff. New York: Wiley 1952. — [5] Wittig, G.: Angew. Chem. **62**, 231 (1950). — Wittig, G., G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **563**, 114 (1949). — Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950).

Prof. Dr. A. Musil, Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz, Universitätsplatz 1

Aus der anorganisch-analytischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Mainz

Der mikrochemische Nachweis des Osmiums mit Phosphonium- und Arsoniumverbindungen

(Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle II)*

Von

Rolf Neeb

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1956)

Phosphonium- und Arsoniumverbindungen geben mit den Halogenidlösungen der Platinmetalle schwerlösliche und gut kristallisierende, auch zum mikrochemischen Nachweis geeignete Niederschläge[1, 2], die aber den Nachteil zeigen, daß sie nicht spezifisch genug für das einzelne Element sind.

---

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

In der praktischen Analyse werden Osmium und Ruthenium durch Destillation von den übrigen Elementen getrennt, und ihr Nachweis kann daher in einer von den anderen Platinmetallen freien Lösung ausgeführt werden. Im Gegensatz zum Osmium reagiert aber Ruthenium mit den unten angeführten Reagentien unter bestimmten Bedingungen nicht, so daß sich hier Reagentien finden, die einen schnellen und sicheren Nachweis des Osmiums neben Ruthenium ermöglichen.

Bei der systematischen Prüfung einer Reihe von Phosphonium- und Arsoniumverbindungen ergab sich, daß vor allem Triphenylmethylarsoniumjodid, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumchlorid gut kristalline Niederschläge bilden, die eine sichere Erkennung

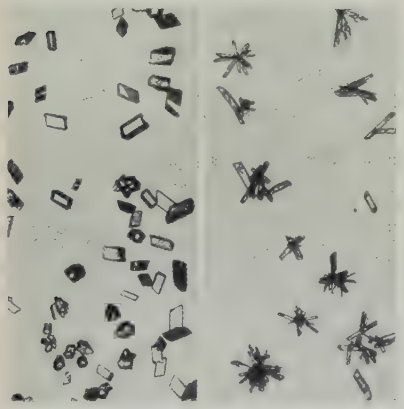


Abb. 1a. Mikrokristallnachweis von Osmium mit Triphenylmethylarsoniumjodid. (Vergr. 180fach)

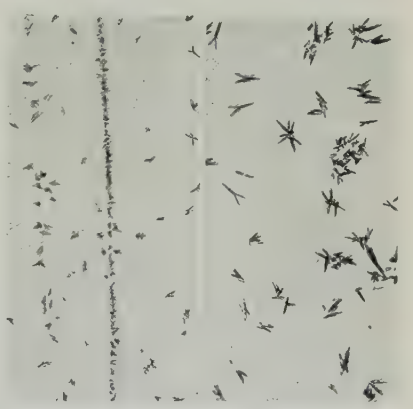


Abb. 1b. Wachstums- und Zerrformen beim Nachweis von Osmium mit Triphenylmethylarsoniumjodid. (Vergr. 230fach)

des Osmiums ermöglichen. Diese Niederschläge entstehen sowohl in verdünnten salzsauren als auch bromwasserstoffsauren Lösungen. Mit salzsauren Rutheniumlösungen dagegen tritt selbst bei höheren Konzentrationen im allgemeinen keine Reaktion ein, während in bromwasserstoffsauren Lösungen Kristalle entstehen, die zu einer Störung des Osmiumnachweises führen können. Der Nachweis des Osmiums neben Ruthenium wird daher zweckmäßigerweise stets in salzsaurer Lösung vorgenommen.

Ausführung der Reaktionen

Triphenylmethylarsoniumjodid. Nach Zusatz der Reagenslösung (2%ig in Wasser) zur salzsauren Osmiumlösung in der Kälte entstehen bevorzugt übersättigte Lösungen, in denen durch einen Impfstrich die Ausbildung von Kristallen erfolgt. In konzentrierten Lösungen treten dabei gut ausgebildete Prismen und Säulen auf, in verdünnten Lösungen feine Nadeln und Stäbchen (Abb. 1a). Vertreibt man die Salzsäure durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Objektträger, wobei unter keinen Umständen bis zur Trockne erhitzt werden darf, so entstehen größere Kristalle

neben Wachstums- und Zerrformen. Führt man die Reaktion in der Wärme aus, so bilden sich vorwiegend größere, aber meist unregelmäßig ausgebildete Kristalle, die zum Nachweis weniger geeignet sind (Abb. 1b). Setzt man das Reagens in fester

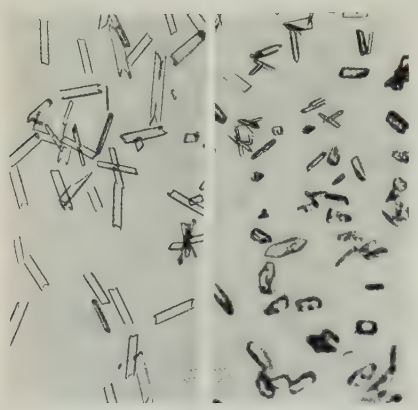


Abb. 2a. Mikrokristallnachweis von Osmium mit Tetraphenylphosphoniumchlorid (Vergr. 180fach)

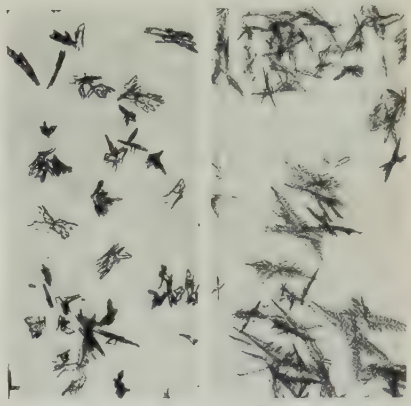


Abb. 2b. Wachstums- und Zerrformen beim Nachweis von Osmium mit Tetraphenylphosphoniumchlorid (Vergr. 180fach)

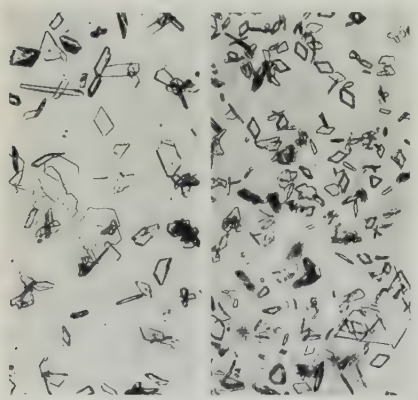


Abb. 3a. Mikrokristallnachweis von Osmium mit Tetraphenylarsoniumchlorid (Vergr. 230fach)

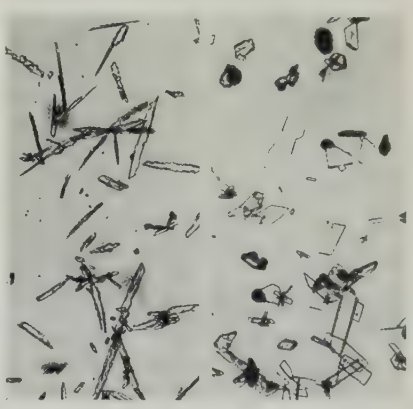


Abb. 3b. Wachstums- und Zerrformen beim Nachweis von Osmium mit Tetraphenylarsoniumchlorid (Vergr. 230fach)

Form zu, so entstehen ebenfalls übersättigte Lösungen, die erst am Impfstrich Kristalle bilden. Zum Nachweis des Osmiums am geeignetsten ist eine schwach saure Chloridlösung (p_H 3—4), zu der man an den Rand des Tropfens etwas Reagenslösung gibt. Nach dem Reiben mit einem Glasstab beobachtet man die nach einiger Zeit längs des Impfstriches auftretenden Kristalle. Auf diese Weise lassen sich in 0,05 ml noch 0,4 μg Os erkennen.

Da Rutheniumchloridlösungen nach dem Vertreiben der Salzsäure mit dem Reagens ebenfalls Niederschläge bilden, führt man den Nachweis des Osmiums neben Ruthenium in etwa 0,3 n HCl aus. Bei dieser Acidität entsteht in konzentrierten Rutheniumlösungen zwar noch ein feiner Niederschlag, der aber mit den am

Impfstrich auftretenden charakteristischen Kristallen der Osmiumverbindung nicht zu verwechseln ist. 5 μg Osmium lassen sich so neben dem 10—20fachen Überschuß an Ruthenium noch nachweisen.

Tetraphenylphosphoniumchlorid. Mit dem festen Reagens entstehen in schwach salzsaurer Lösung in der Kälte gut ausgebildete Prismen und Stäbchen (Abb. 2a), während in der Wärme Wachstums- und Zerrformen auftreten (Abb. 2b). Die Nachweisempfindlichkeit hängt stark von der Acidität der Lösung ab und ist bei p_H 3—4 am größten. In 0,05 ml geben noch 0,025 μg Os deutliche Kristalle, die bei 200facher Vergrößerung gut zu erkennen sind. Soll der Nachweis neben viel Ruthenium ausgeführt werden, so hält man die Lösung auf 0,5—1 n an Salzsäure, da konzentrierte Rutheniumlösungen sonst ebenfalls Niederschläge bilden, die den Osmiumnachweis unsicher machen. Die Empfindlichkeit des Nachweises verringert sich bei einem 30—50fachen Rutheniumüberschuß auf etwa 1—2 μg in 0,05 ml.

Tetraphenylarsoniumchlorid. Der Nachweis des Osmiums erfolgt durch Zusatz der 1%igen wäßrigen Reagenslösung in der Kälte zur schwach salzsauren Osmiumlösung (0,1 n Salzsäure), wobei Nadeln und Stäbchen entstehen (Abb. 3a), in konzentrierteren Lösungen auch hexagonale Plättchen neben Wachstums- und Zerrformen (Abb. 3b). Rutheniumchloridlösungen geben unter diesen Bedingungen keine Kristalle, lediglich beim Eindunsten der Lösung können am Rande kurze dunkelbraune Prismen und Stäbchen auftreten, die aber mit den Kristallen der Osmiumverbindung nicht zu verwechseln sind. In reinen Osmiumlösungen können auf diese Weise noch 0,025 μg Os in 0,05 ml mit Sicherheit erfaßt werden, während sich bei einem 300fachen Ru-Überschuß die Nachweisgrenze im gleichen Volumen auf 0,5 μg Os verringert.

Tabelle 1. *Der mikrochemische Nachweis des Os mit Phosphonium- und Arsoniumverbindungen*

Reagens		Ausführung	Erfass. Grenze (0,05ml)
Triphenyl-methylarsonium	reine Lg.	2%ige Reagenslsg., Kälte, schwach sauer, Impfstrich	0,4 μg
	neben Ru	2%ige Reagenslsg., Kälte, 0,3 n Salzsäure, Impfstrich	5 μg (neben 10—20fach Ru)
Tetraphenyl-phosphonium	reine Lg.	festes Reagens, Kälte, p_H 3—4	0,025 μg
	neben Ru	festes Reagens, Kälte, 0,5—1 n Salzsäure	1—2 μg (neben 30—50fach Ru)
Tetraphenyl-arsonium	reine Lg.	1%ige Reagenslsg., Kälte, 0,1 n Salzsäure	0,025 μg
	neben Ru	1%ige Reagenslsg., Kälte, 0,1—0,5 n Salzsäure	0,5 μg (neben 300fach Ru)

Zusammenfassung

Triphenylmethylarsoniumjodid, Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumchlorid bilden mit schwach salzsauren Osmium(IV)-chloridlösungen Kristalle, die zum mikrochemischen Nachweis des Osmiums geeignet sind. Die Erfassungsgrenzen liegen zwischen 0,4 und 0,025 μg Os in 0,05 ml Lösung. Der Nachweis kann neben einem

erheblichen Rutheniumüberschuß ausgeführt werden, wobei sich die Empfindlichkeit auf 5—0,5 μg Osmium verringert.

Herrn Prof. Dr. Geilmann schulde ich großen Dank für viele wertvolle Hinweise und freundliche Unterstützung bei der Anfertigung der Mikrophotographien. Herrn Prof. Dr. Horner, der liebenswürdigerweise einige der organischen Präparate zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

Literatur

[1] Willard, H. H., and L. R. Perkins: Analyt. Chemistry **25**, 1634 (1953); vgl. diese Z. **146**, 453 (1955). — [2] Willard, H. H., and G. M. Smith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 186, 269, 305 (1939).

Dr. R. Neeb, Mainz, Anorg.-chem. Institut der Universität

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Bestimmung der Rohfaser in Hefe*

Von

Fritz Neumann

(Eingegangen am 29. Mai 1956)

Im vergangenen Jahre sind in dieser Zeitschrift von V. P. Hirsjärvi[4] Beiträge über die Rohfaserbestimmung erschienen, worin unter anderem auch Untersuchungsergebnisse an Futterhefe mitgeteilt werden. Hierdurch veranlaßt soll über eigene Erfahrungen bei der Bestimmung des Rohfasergehaltes von Futterhefe (Torula) sowie Bier- und Backhefe (Saccharomyces) berichtet werden.

Die Literaturangaben über den Rohfasergehalt der Futter- und Nährhefe schwanken in weiten Grenzen, wie die folgende Auswahl zeigt.

Tabelle 1. *Literaturangaben über den Rohfasergehalt von Hefe*

Bezeichnung der Hefe	Rohfasergehalt %
Holzzuckerhefe[10]	1,20
Nadelholzsulfitablaugenhefe[11]	2,25
Laubholz(Buchen)sulfitablaugenhefe[12]	2,35
Buchenholzsulfitablaugenhefe[1]	4,14
Nährhefe[3]	7,8
Waldhof-Hefe (Kostheim) aus Buchenholzsulfitablauge[2]	0,98—1,67
Futterhefe[5]	1,7—2,0
Futterhefe[4]	0,31—6,34

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die Unterschiede zwischen 0,31% und 7,8% Rohfaser (Verhältnis 1 : 25) sind teils auf tatsächliche Verschiedenheit der Hefen, hauptsächlich wohl aber auf die Anwendung verschiedener Bestimmungsmethoden zurückzuführen.

Bei der praktischen Durchführung ist ein oft unerfreulicher Arbeitsgang das Abtrennen des Rohfaserrückstandes von der Lösung, welches allenthalben durch Filtrieren geschieht und sich manchmal derart lange hinzieht, daß der Analytiker fast verzweifeln möchte. Hier haben V. P. Hirsjärvi u. L. Andersen[6] einen Fortschritt dadurch erzielt, daß sie die Lösung durch ein mit Glaswollestopfen versehenes und in die Flüssigkeit eintauchendes Filtrierrohr absaugen. Bei verschiedenen Heu- und Kleearten beispielsweise ergaben beide Filtrationsmethoden ausgezeichnet übereinstimmende Werte. Ob allerdings die außerordentlich zeitsparende Filtration durch Glaswolle auch auf Hefe ohne Gefahr von Verlusten anwendbar ist, erscheint zweifelhaft, wenn man die von Hirsjärvi[4] erhaltenen Ergebnisse nach dem Weender Verfahren mit der üblichen Filtrierung (Dauer 10—22 Std) einerseits und mit Glaswollefiltrierung (3—5 min) andererseits vergleicht (siehe Tab. 2).

Tabelle 2. *Versuche von* V. P. Hirsjärvi[4] (Auszug aus Tab. 1, Seite 82/83)

Futterhefe Probe Nr.	Weender Verfahren Rohfaser % (Mittelwerte)	
	I übliche Filtrierung	II Glaswolle-Filtrierung
7	3,18	0,67
8	4,10	0,41
9	4,01	0,36
10	—	0,34
11	2,67	0,31

Hirsjärvi gibt den um fast eine Größenordnung kleineren Werten (II) den Vorzug. Er und sein Mitarbeiter L. Andersen[5] sind nämlich der Ansicht, daß beim üblichen Filtrieren, falls dieses viele Stunden dauert und die anfangs heißen Lösungen kalt werden, ursprünglich gelöste Substanzen sich wieder ausscheiden und die Rohfaserwerte fehlerhaft

Tabelle 3. *Weender Verfahren, aber Rohfaser heiß abzentrifugiert*

Bezeichnung der Hefe	Rohfaser*
Torula I aus Buchensulfitablauge	4,30
Torula II aus Buchensulfitablauge	4,92
Torula III aus Buchensulfitablauge	4,66
Torula aus Fichtensulfitablauge	5,82
Bierhefe	5,70
Backhefe I aus Melasse	7,68
Backhefe II aus Melasse	8,30
Backhefe III aus Melasse	8,50

* Alle Werte sind auf absolut trockene Hefe berechnet.

vermehren. Im Falle der Hefe scheint diese Erklärung aber nicht zuzutreffen, wie die folgenden eigenen Bestimmungen nach dem Weender Verfahren beweisen. Hierbei wurde die Rohfaser nicht durch Filtrieren, sondern durch Zentrifugieren (je 15 min bei 3000 Umdrehungen/min) aus heißer Lösung abgetrennt.

Durch Zentrifugieren bekommt man Ergebnisse, welche in derselben Größenordnung liegen, wie sie Hirsjärvi durch normales Filtrieren erhalten hat, so daß die wesentlich niedrigeren Werte bei der Glaswollefiltrierung wohl nur durch mechanische Verluste (Hindurchsaugen kleiner Teilchen) entstanden sein können. Denn bedenkt man, daß sich die winzig kleinen Hefezellen, vor allem die der Torula-Futterhefe, selbst dann nur schwierig abfiltrieren lassen, wenn sie unversehrt sind, dann leuchtet es ohne weiteres ein, daß die viel kleineren Bruchstücke der Heferohfaser erst recht entweder ein genügend dichtes Filter verstopfen (übermäßig lange Filtrationsdauer) oder aber durch ein Filtrierrohr mit Glaswollestopfen größtenteils hindurchgehen (erhebliche Minderbefunde). Am sichersten vermeidet man diese Schwierigkeiten bzw. Fehler, wenn man nach jeder der vorgeschriebenen Behandlungen den Rückstand abzentrifugiert.

Beiläufig interessierte die Veränderung der Hefesubstanz in den einzelnen Behandlungsstufen des Weender Verfahrens[8]. Eine Torulatrockenhefe (Futterhefe aus Buchensulfitablauge), eine Torulafrischhefe (Naßhefe aus Buchensulfitablauge) und eine handelsübliche Backhefe (Preßhefe aus Melasse) wurden nach jeder Behandlung auf Rückstandsmenge, Gesamtstickstoff (Kjeldahl) und Asche (Glührückstand) untersucht. Die Ergebnisse sind durchweg auf Hefetrockensubstanz berechnet und in der Tab. 4 zusammengefaßt.

Beim Kochen mit 1,25%iger Schwefelsäure gehen zwei Drittel bis drei Viertel der Hefesubstanz in Lösung, darunter Stickstoffverbindungen in solchem Maße, daß der Rückstand noch einen ähnlichen Stickstoffgehalt besitzt wie das Ausgangsmaterial (Futterhefe durchschnittlich 8% N, Backhefe 7% N). Die Asche, welche größtenteils aus Kaliumphosphat neben geringen Mengen von Magnesia (dazu bei Futterhefe aus Sulfit-

Tabelle 4. *Veränderung der Hefesubstanz beim Weender Verfahren.* (Alle Rückstände durch Zentrifugieren isoliert)

Ausgangsmaterial	Nach dem Kochen mit 1,25%igerSchwefelsäure			Nach dem Kochen mit 1,25%iger Natronlauge			Nach dem Waschen mit Aceton			Rohfaser
	Rückstand %	N %	Asche %	Rückstand %	N %	Asche %	Rückstand %	N %	Asche %	%
Torulatrockenhefe . . .	25,8	7,76	0,48	6,75	1,81	0,81	6,27	2,02	0,84	6,22
Torulafrischhefe . . .	32,6	7,30	—	8,50	1,54	—	7,44	1,70	2,94	7,22
Backhefe	30,4	6,90	—	11,4	0,64	—	7,68	0,68	0,39	7,64

ablauge vom Calciumhydrogensulfitaufschluß etwas Kalk) besteht und deren Gehalt normalerweise 6—8% beträgt, hat sich fast ganz aufgelöst. Bei der nächsten Behandlung mit 1,25%iger Natronlauge werden die Stickstoffverbindungen (Eiweiß) verhältnismäßig viel stärker angegriffen. Auch die in der ursprünglichen Hefe zu 5—7% enthaltenen Lipoide werden hier soweit möglich verseift und gelöst, so daß beim Waschen mit Aceton nur noch das Unverseifbare entfernt wird. Am Ende bleibt als Rohfaser ein Rückstand mit 0,7—2% Stickstoff entsprechend 4—12% Rohprotein übrig.

Da offensichtlich die Rohfaser vorzugsweise aus Kohlenhydraten besteht, wurde eine Probe mit Säure vollständig hydrolysiert und papierchromatographisch auf ihre Zuckerbausteine untersucht. In der Hauptsache wurde Glucose gefunden, daneben etwas Mannose und spurenweise ein nichtidentifizierter dritter Zucker mit kleinerem R_f-Wert als die ersten beiden.

Tabelle 5. *Rohfasergehalt verschiedener Hefen nach dem von* W. Lepper *abgeänderten Weender Verfahren*

Bezeichnung der Hefe	Rohfaser %
Torula aus Buchensulfitablauge I	0,50
Torula aus Buchensulfitablauge II	0,52*
Torula aus Buchensulfitablauge III	0,56
Torula aus Fichtensulfitablauge	1,48
Backhefe aus Melasse	0,85
Brauereihefe I	0,85
Brauereihefe II	1,12
Brennereihefe (Melasse) I	2,04
Brennereihefe (Melasse) II	2,27

* Rohfaser enthält 0,87% Stickstoff entsprechend 5,5% Rohprotein.

Im Herbst 1952 wurde auf der Jahreshauptversammlung des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten eine von W. Lepper[9] vorgeschlagene Abänderung des Weender Verfahrens zur „Verbandsmethode" erklärt. Die Abänderung besteht darin, daß nicht mehr wie bei dem alten Weender Verfahren je 30 min mit 1,25%iger Säure und Lauge, sondern nur noch je 10 min, dafür aber mit 3,125%iger* Säure und Lauge gekocht wird. Der Vorteil besteht in der Zeitersparnis bei Reihenuntersuchungen. An zahlreichen Materialien haben sowohl Lepper selbst als auch die Fachgruppe Futtermitteluntersuchung des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten nachgewiesen, daß die abgeänderte Methode praktisch dieselben Ergebnisse liefert wie die ursprüngliche. Nach der Lepperschen Vorschrift wurden nun auch eine Reihe von Hefen untersucht, wobei aber wieder zur Trennung von Lösung und Rückstand zentrifugiert statt filtriert wurde. Tab. 5 enthält die Ergebnisse.

Vergleicht man die Tab. 3 und 5 miteinander, so stellt man überraschenderweise fest, daß bei Hefe die Leppersche Abänderung keines-

* 125 ml 5%ige Lösung auf 200 ml verdünnt.

wegs dieselben Werte ergibt wie das alte Weender Verfahren, sondern im Gegensatz zu anderen Futtermitteln nur kleine Bruchteile davon. Man ersieht hieraus, daß die Rohfaser der Hefe etwas ganz anderes, vor allem viel weniger Stabiles darstellt als die Rohfaser der üblichen landwirtschaftlichen Futterpflanzen.

Beim Weender Verfahren ist das zweimalige Kochen (erst mit Säure, dann mit Lauge) mit dazwischenliegendem Abfiltrieren oder -zentrifugieren etwas langwierig. Schneller auszuführen ist das Verfahren von K. Scharrer u. K. Kürschner[13], bei welchem nur einmal mit salpetersäure- und trichloressigsäurehaltiger 70%iger Essigsäure gekocht wird und welches bei den meisten Futtermitteln, insbesondere bei pflanzlichen,

Tabelle 6. *Rohfaser aus Hefe nach* Scharrer *und* Kürschner

Bezeichnung der Hefe	Rohfaser %	Bezeichnung der Hefe	Rohfaser %
Futterhefe aus Buchen-		Futterhefe aus Fichten-	
sulfitablauge 1	0,57	sulfitablauge	0,78
2	1,00	Futterhefe aus Molke	0,86
3	0,76	Bierhefe	0,42
4	0,55	Backhefe aus Melasse 1	0,43
5	0,46; 0,68	2	0,37
6	0,43	3	0,42
7	0,62; 0,87	4	0,68
8	0,40		
9	0,32; 0,50		
10	0,33		

mit dem Weender Verfahren gut übereinstimmende Rohfaserwerte ergibt. Diese Methode wurde daher auch auf Hefe angewendet, und zwar ebenfalls mit der Abänderung, daß der Kochrückstand nicht abfiltriert, sondern abzentrifugiert wurde. Da jedoch der Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen der Kochflüssigkeit und den feinen gequollenen Rohfaserteilchen so gering war, daß keine klare Trennung eintrat, wurde nach dem Abkühlen die Aufschlußmischung mit dem gleichen Volumen Methanol verdünnt, worauf sie sich völlig klar zentrifugieren ließ. Nach dem Waschen (durch Zentrifugieren) mit Methanol-Wasser (1 : 2), reinem Methanol und Äther wurde in eine Platinschale übergespült, getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Ergebnisse einer Reihe solcher Bestimmungen enthält die Tab. 6.

Nach Scharrer u. Kürschner findet man sogar weniger Rohfaser als nach Lepper. Dabei sind auch die Werte der Tab. 6 noch zu hoch. Beim Kochen mit dem Reagens lösen sich nämlich die meisten Hefen fast klar auf; aber beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und allmählich scheiden sich Flocken ab. Hinzufügen von Methanol vermehrt den Niederschlag. Vermutlich handelt es sich bei den Ausflockungen vorwiegend um Eiweiß; denn die aus Hefe gewonnene „Rohfaser" nach Scharrer u. Kürschner

besitzt im Gegensatz zu den Rohfasern nach dem ursprünglichen und dem von Lepper modifizierten Weender Verfahren 6,0—6,5% Stickstoff entsprechend etwa 40% Rohprotein.

Es ist ein besonderes Kennzeichen der Rohfaserbestimmung nach Scharrer u. Kürschner wie auch der damit nahe verwandten Cellulosebestimmung mit alkoholischer Salpetersäure nach K. Kürschner u. A. Hoffer[7], daß dabei die Cellulose ungelöst zurückbleibt. Wenn aber bei Hefe von dem Rückstand nach dem alten Weender Verfahren der größte Teil nach Scharrer u. Kürschner (und ebenso nach Lepper) noch in Lösung geht, dann kann er nicht aus Cellulose bestehen. Damit verliert der Begriff „Rohfaser" in seiner ursprünglichen Bedeutung von schwerverdaulicher Cellulose bei der Hefe seinen Sinn. Noch viel mehr als bei anderen Futtermitteln stellt somit bei der Hefe der Rohfaserwert nichts weiter dar als eine analytische Kennzahl ohne Grundlage einer (annähernd) einheitlichen chemischen Substanz. Infolgedessen kann man auch nicht sagen, diese oder jene Methode ergebe richtige und andere Methoden falsche Werte (ausgenommen bei Hefe selbstverständlich z. B. das Verfahren von Scharrer u. Kürschner insofern, als nachträglich die obenerwähnten Ausflockungen auftreten). Trotzdem wird man eine Methode vorziehen, welche ein mit den Erfahrungen der Fütterungspraxis am ehesten übereinstimmendes Bild vermittelt. Dazu paßt es nicht, wie Hirsjärvi[4] ganz richtig meint, daß die Hefe bis etwa 8% Rohfaser (nach dem alten Weender Verfahren) besitzen soll. Hier nun erweist sich die Leppersche Modifikation als besonders glücklich, indem sie nicht nur bei den altbekannten landwirtschaftlichen (Pflanzen-)Futtermitteln dieselben Ergebnisse liefert wie das ursprüngliche Weender Verfahren, sondern auch bei Hefe die zu erwartenden niedrigen Werte ergibt. Die Leppersche Arbeitsweise verdient daher den Vorzug. Zum quantitativen Trennen von Rückstand und Lösung sollte man jedoch in der Analysenvorschrift dort, wo es wegen der außergewöhnlichen Feinheit der Teilchen wie bei der Heferohfaser zweckmäßig ist, statt des Filtrierens das Zentrifugieren zur Wahl stellen.

Zusammenfassung

Die Rohfaser der Hefe besteht aus derart kleinen gequollenen Teilchen, daß entweder feinporige Filter sich verstopfen unter starker Verzögerung der Filtration oder daß bei gröberem Filtermaterial wie Glaswolle Verluste entstehen. Um diese Nachteile zu vermeiden, wird empfohlen, die Rückstände durch Zentrifugieren von den Hydrolysier- und Waschflüssigkeiten abzutrennen.

Nach dem ursprünglichen Weender Verfahren erhält man aus Hefe ein Vielfaches an „Rohfaser" wie nach der Abänderung dieses Verfahrens durch Lepper und nach der Methode von Scharrer u. Kürschner. Die

letzte Methode scheidet bei Hefe aus, weil etwas in der Hitze gelöste Substanz beim Abkühlen wieder ausflockt. Mit den Erfahrungen der Fütterungspraxis stimmen die Werte nach Lepper am ehesten überein, weshalb dieses Verfahren den Vorzug verdient.

Literatur

[1] Butschek, G.: Chemiker-Ztg. **68**, 230 (1944). — [2] Diemair, W., u. W. Poetsch: Biochem. Z. **319**, 571 (1949). — [3] Heintze, K.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **44**, 262 (1948). — [4] Hirsjärvi, V. P.: diese Z. **147**, 81, 86 (1955). — [5] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **136**, 177 (1952). — [6] Hirsjärvi, V. P., u. L. Andersen: diese Z. **141**, 348 (1954). — [7] Kürschner, K., u. A. Hoffer: Chemiker-Ztg. **55**, 161, 182 (1931); vgl. diese Z. **92**, 145 (1933). — [8] Landw. Versuchsstat. **95**, 29 (1919). — [9] Lepper, W.: Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **4**, 217 (1940). — [10] Richter, K., u. H. Brüggemann: Biedermanns Zbl. Agrikulturchem. ration. Landwirtschaftsbetrieb Abt. B. **9**, 95 (1937). — [11] Richter, K., u. R. Ehinger: Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **1**, 235 (1938). — [12] Richter, K., u. H. Gafert: Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **6**, 79 (1942). — [13] Scharrer, K., u. K. Kürschner: Tierernährung (Leipzig) **3**, 302 (1931).

Dr. F. Neumann, Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, (17a) Mannheim-Waldhof

---

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil)

Die Fällung von Uran mit Arsanilsäure*

Von

R. Pietsch

(Eingegangen am 4. Juni 1956)

In Fortsetzung früherer Arbeiten[2] über die Verwendung von Arsanilsäure als Fällungsmittel in der quantitativen Analyse soll in der vorliegenden Arbeit über die Fällbarkeit von Uran in Form des Uranyl-Ions mit Arsanilsäure** berichtet werden.

Die Fällung des Uranyls mit Arsanilsäure bei einem geeigneten p_H-Wert stellt eine von den jeweiligen Arbeitsbedingungen abhängige Fällung von basischem Uranylarsanilat mit wechselndem Wassergehalt dar. Durch diese nicht präzise reproduzierbare Zusammensetzung und die damit verbundenen verschiedenen Trocknungskurven ist eine direkte gravimetrische Bestimmung über die getrocknete Fällung nicht möglich.

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Der Firma Farbwerke Hoechst a. M., vormals Meister, Lucius & Brüning, möchte ich auch hier für die freundliche Überlassung von Arsanilsäure herzlichst danken.

Im Unterschied zu den Arsanilaten von Kupfer, Kobalt, Wismut u. a. ist es jedoch in diesem Falle möglich, die Fällung zum U_3O_8 zu verglühen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an anderer Stelle bereits gemacht[1].

Experimentelles

Die Uranyllösung wurde durch Lösen von Uranylnitrat der Firma Merck in Wasser hergestellt. Der Gehalt wurde durch Eindampfen und Verglühen zum Oxyd, durch Fällung mit Oxin und Titration sowie durch Fällung mit Ammoniak festgestellt.

Die verwendete Arsanilsäure wurde mehrmals aus Wasser unter Beifügung von Aktivkohle umkristallisiert und lufttrocken verwendet. Der Zusatz zu den einzelnen Versuchen erfolgte derart, daß die betreffende Menge Arsanilsäure in heißem Wasser gelöst und so den einzelnen Fällungen zugesetzt wurde.

Um die Abhängigkeit der Fällung von Uranylarsanilat vom p_H-Wert festzustellen, wurde eine nephelometrische Titration durchgeführt. Dabei wurde so verfahren, daß eine saure Lösung mit bekanntem Gehalt an Uran und Arsanilsäure unter genauer Kontrolle der jeweiligen Trübung und des entsprechenden p_H-Wertes langsam neutralisiert wurde. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Fällung bei p_H 1,5 fast schlagartig erfolgt und bei p_H 2,0 bereits vollständig ist und keine weitere Vermehrung oder Umgestaltung des Niederschlages mit zunehmendem p_H-Wert eintritt.

Die dabei auftretende Fällung ist, wenn in der Kälte gearbeitet wird, hellgelb und pulverig, falls in der Hitze gefällt wurde, braun und flockig. Diese letzte Form ist bezüglich der Filtrationseigenschaften als vorteilhafter anzusehen. Sie kann ohne Schwierigkeiten auf Weiß- oder Blaubandfilter filtriert werden. Auch die Verwendung von Porzellanfiltertiegeln ist möglich.

Als Waschflüssigkeit kann kaltes und heißes neutrales Wasser verwendet werden. Wasser vom p_H 2—3, also einem p_H-Wert, bei dem die Fällung bereits erfolgt, löst hingegen merkliche Mengen von Uranyl-Ion auf. Alkalisches Wasser tut dies zwar nicht, dafür wird aber ein Teil der an Uran gebundenen Arsanilsäure ausgewaschen.

Um eine quantitative Fällung des Uranyl-Ions zu erhalten, ist bei einem Fällungs-p_H-Wert von 2,5 ein gewisser Überschuß an Arsanilsäure notwendig, der auch etwas vom Fällungsvolumen und den begleitenden Ionen beeinflußt wird. In einem Volumen von 200 ml sind zur Fällung von 100 mg Uran als Uranyl mindestens 280—290 mg Arsanilsäure notwendig. Bei größerem Fällungsvolumen ist die Arsanilsäuremenge entsprechend zu erhöhen. Ein Überschuß von Arsanilsäure stört nicht.

Unter Berücksichtigung des bereits Erwähnten, ließ sich folgende Arbeitsweise für die Fällung ableiten:

Die Uran als Uranyl-Ion enthaltende Lösung wird mit soviel Salpetersäure versetzt, daß die Fällung auf Zusatz der Arsanilsäure nicht sofort eintritt. Hierauf gibt man für je 100 mg zu erwartendes Uran 500 mg Arsanilsäure, in heißem Wasser gelöst, dazu und verdünnt auf 200 ml. Nun erhitzt man zum Sieden, gibt gegebenenfalls zur Verbesserung der Fällung und der Filtrationseigenschaften etwas Ammoniumnitrat und Filterschleim hinzu, und fällt durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak, mit dem man den p_H-Wert von 2,5 unter Verwendung von Universalindicatorpapier einstellt. Man läßt einige Minuten kochen und filtriert dann auf Weißbandfilter ab. Nach Auswaschen mit heißem Wasser trocknet man den Niederschlag und glüht bei 1000° C zur Gewichtskonstanz. Ausgewogen wird U_3O_8.

Falls es wünschenswert ist, kann an Stelle der verwendeten Salpetersäure auch Salzsäure genommen werden, ebenso wie man an Stelle von Ammoniumnitrat auch Ammoniumchlorid zusetzen kann.

In den Tabellen 1 und 2 werden einige Werte von Uranbestimmungen nach der angegebenen Vorschrift aufgeführt.

Tabelle 1. *Fällung aus salpetersaurer Lösung*

U mg gegeben	Arsanilsäure mg	U mg gefunden	d mg U
17,7	100	18,1	+ 0,4
		17,6	— 0,1
44,2	250	44,2	± 0,0
		44,2	± 0,0
132,5	750	132,5	± 0,0
		132,8	+ 0,3
176,8	1000	176,8	± 0,0
		177,0	+ 0,2
221,0	1250	220,5	— 0,5
		220,6	— 0,4
265,0	1500	264,6	— 0,4
		264.6	— 0,4

Tabelle 2. *Fällung aus salzsaurer Lösung*

U mg gegeben	Arsanilsäure mg	U mg gefunden	d mg U
53,0	300	52,6	— 0,4
		52,8	— 0,2
61,9	350	62,2	+ 0,3
		61,7	— 0,2
114,9	700	114,9	± 0,0
		114,9	± 0,0
212,0	1200	212,5	+ 0,5
		211,8	— 0,2
229,8	1800	229,8	± 0,0
		229,8	± 0,0

Einflüsse fremder Ionen

Während sich die Fällung aus salpetersaurer und salzsaurer Lösung gleich gut ausführen läßt, ist sie aus schwefelsaurer Lösung nicht möglich. Die gleichen störenden Einflüsse treten auch in Anwesenheit von Sulfat-Ionen bei Fällung aus salz- oder salpetersaurer Lösung auf. Das Ausmaß der Störung, die in ständigen Unterwerten und schlechter Reproduzierbarkeit besteht, ist von der Menge der anwesenden Sulfat-Ionen abhängig. In 200 ml Volumen dürfen höchstens 1000 mg Sulfat-Ion anwesend sein.

Bermerkt werden soll an dieser Stelle jedoch, daß die gleichen Unterwerte in Gegenwart größerer Sulfatmengen auch bei Ammoniakfällungen von Uranyllösungen beobachtet wurden und daß ferner in den Filtraten mit Cyanoferrat(II) unmittelbar kein Uran mehr nachweisbar war. Erst nach Eindampfen und Verglühen und neuerlichem Aufnehmen des Rückstandes konnte das der Fällung entgangene Uran festgestellt werden.

Acetat sowie Natrium-Ionen beeinflussen die Ergebnisse nicht. In Gegenwart von Tartrat-Ion ist die Fällung nur bei Verwendung der etwa achtfachen der normalerweise angewendeten Arsanilsäuremenge quantitativ zu erhalten. Oxalat-Ion verhindert selbst unter so extremen Bedingungen die Fällung.

Durch Kalium-Ionen werden stets Überwerte erhalten, die sich auch durch vermehrtes Auswaschen nicht beseitigen lassen.

Trennungsmöglichkeiten

Trennungsmöglichkeiten von anderen Metallen sind nur in sehr beschränktem Ausmaße gegeben. Dies ist einmal durch die Lage der p_H-Werte des Fällungsbeginnes der einzelnen Metalle, zum anderen durch den relativen Überschuß des Reagenses gegeben.

Nach der zur Einzelfällung angebenen Vorschrift dürfen neben Uran noch folgende Metallmengen vorhanden sein:

Metall	Maximales Verhältnis Uran : Metall
Pb	unter 1 : 0,5
Co, Cu, Ca, Sr, Ba	unter 1 : 1
Cd, Zn, Mg	1 : 4
Ni	1 : 5

Die Bestimmung der begleitenden Metalle in den Filtraten wird durch die noch anwesenden Arsanilsäuremengen nur in sehr wenigen Fällen gestört, wie schon[3] berichtet wurde.

Zusammenfassung

Es wird über eine Fällungsmöglichkeit von Uran mittels Arsanilsäure als Arsanilat berichtet, wobei die Bestimmung durch Verglühen zum Oxyd ausgeführt wird. Die Einflüsse von Begleit-Ionen werden behandelt, sowie Trennungsmöglichkeiten samt ihren Ausmaßen besprochen. Bestimmungsbeispiele werden beigebracht.

Literatur

[1] Lewis, D. T., and V. E. Davis: J. chem. Soc. (London) **1939**, 284; vgl. Chem. Zbl. **1939**, I, 3936. — [2] Musil, A., u. R. Pietsch: diese Z. **140**, 421 (1953); **142**, 81 (1954); **144**, 347 (1955). — [3] Pietsch, R.: diese. Z. **150**, 190 (1956).

Dr. R. Pietsch, Graz-Gösting, Ruinenweg 8

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

Studie zur oxydimetrischen Eisen(II)-Bestimmung in Gegenwart von Bromid *

Von

H. Schäfer und R. Gruehn**

(Eingegangen am 20. Februar 1956)

Im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Experimenten über eine etwaige Abweichung von der streng stöchiometrischen Zusammensetzung beim Eisen(III)-*bromid*** war es notwendig, Fe^{2+} neben viel Br^- maßanalytisch zu bestimmen. Da hierüber kaum Literatur vorhanden ist, wurde die folgende Untersuchung ausgeführt.

Die Geschwindigkeit der Reaktion

$$Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}\, Br_2\, (Cl_2,\, J_2) = Fe^{3+} + Br^-\, (Cl^-,\, J^-)$$

ist gering. Wird also bei oxydimetrischen Fe^{2+}-Titrationen durch Neben- oder Zwischenreaktionen Halogen frei, dann wird dieses nur langsam umgesetzt. Diese Störung kennt man schon lange bei der Fe^{2+}-Titration mit $KMnO_4$ in salzsaurer Lösung. In diesem Falle wird die Oxydation des Cl^- durch die Reaktion zwischen Fe^{2+} und MnO_4^- induziert****. Diese induzierte Chloridoxydation wird üblicherweise nach Zimmermann-Reinhardt durch Mn^{2+}-Zugabe verhindert. Hier wie auch bei den im folgenden behandelten Reaktionen bleibt das Reaktionsgeschehen unverständlich, wenn nur die Redoxpotentiale berücksichtigt werden. Stets ist die Reaktions*kinetik* bedeutungsvoll. Wegen der geringen Geschwindigkeit der Reaktion von Halogen mit Fe^{2+} kommt es darauf an, die Bildung von freiem Brom von Anfang an zu vermeiden.

A. Titration von Fe^{2+} mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Bromid

Zwei Bildungsweisen für freies Brom sind zu erörtern:

a) Die auch in Abwesenheit von Fe^{2+} stattfindende, unmittelbare Oxydation von Br^- durch MnO_4^-.

Schon 1 Tropfen einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung setzt aus 50 ml Lösung, die 100 mg KBr (und kein Fe^{2+}) enthält und die 0,05—1 n schwefelsauer ist, fast augenblicklich Brom frei. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt mit der Säurekonzentration zu. Durch Verdünnen läßt sich die Reaktion unterdrücken.

* Herrn Prof. Dr. Albin Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Einige orientierende Versuche verdanken wir Herrn K. Fauth, Stuttgart.

*** Eisen(III)-*chlorid* hat ein schmales, aber gut erfaßbares Homogenitätsgebiet. Vgl. H. Schäfer u. L. Bayer[4].

**** Demonstrationsversuch hierzu vgl. H. Schäfer[3]. Dort findet man auch weitere Literaturangaben.

b) Die Entstehung von freiem Brom kann ferner — wie die Entstehung freien Chlors — durch die zwischen Fe^{2+} und MnO_4^- stattfindende Reaktion induziert werden, wie die folgenden Versuche zeigen.

500 ml H_2O wurden mit 6 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml 90%iger Phosphorsäure und 5—100 mg KBr versetzt. Gab man einige Tropfen 0,1 n $KMnO_4$-Lösung hinzu, so erhielt man eine bleibende Rosafärbung. Dann wurden abgemessene Mengen einer Cl^--freien 0,1 n Fe^{2+}-Lösung zugefügt und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zur bleibenden Rosafärbung titriert. Ergebnisse bringt Tab. 1.

Tabelle 1

vorgegeben	0,1 n Fe^{2+}-Lösung, ml	10,17	10,81	10,03	26,91
	KBr, mg	5	10	50	100
Plusfehler in %		3,9	3,1	12,6	4,7

Bei der Titration färbten sich die Lösungen mit $\geqq$ 10 mg KBr bald gelb und es trat Bromgeruch auf. Der Endpunkt der Titration war nicht exakt erkennbar. Die induzierte Bromidoxydation machte sich sehr störend bemerkbar. Die Fehler sind groß und schlecht reproduzierbar.

Auch hier läßt sich die induzierte Reaktion durch Mn^{2+}-Zugabe unterdrücken, jedoch nicht ganz verhindern, wie entsprechende Versuche ergaben:

500 ml Wasser + 65 ml REINHARDT-ZIMMERMANN-Lösung* wurden mit der KBr-Einwaage versetzt und mit einigen Tropfen 0,1 n $KMnO_4$-Lösung vortitriert (Farbton wie am Ende der Titration). Dann wurden 25 ml 0,1 n Fe^{2+}-Lösung aus der Reduktorbürette zugegeben und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Die Rosafärbung am Endpunkt verblaßte ziemlich schnell. Die Einstellung der Lösungen (Fe^{2+} aus Reduktorbürette, $KMnO_4$) erfolgte auf gleichem Wege, aber ohne KBr-Zusatz. Ergebnisse vgl. Tab. 2.

Tabelle 2

mg KBr.	60	120	200	500
Plusfehler in %	0,1—0,2	0,4—0,7	0,6—0,7	0,8—1,0

Kleine Bromidgehalte (bis $\sim$ 100 mg) sind bei dieser Arbeitsweise mit Mn^{2+}-Zugabe also zulässig. Bei Titrationen in Gegenwart von $\sim$ 500 mg KBr verschwindet die MnO_4^--Umschlagsfarbe schnell (vgl. a). Der Umschlag wird deutlicher, wenn 5 Tropfen N-Methyldiphenylaminsulfosäurelösung als Indicator zugegeben werden**. Die Fehler bleiben jedoch in der gleichen Größenordnung.

B. Fe^{2+}-Titration mit $K_2Cr_2O_7$ neben Br^-

Die Fe^{2+}-Titration in salzsaurer Lösung mit Dichromat wird oft benutzt. Dienen Diphenylaminderivate mit einem Normalpotential um

* Verwendete Lösungen vgl. Abschnitt D.

** Verwendet man diesen Indicator bei der Titration *ohne* Mn^{2+}-Zusatz, so wird er durch das frei werdende Brom zerstört.

0,8 Volt als Indicatoren, so erniedrigt man das Fe^{3+}/Fe^{2+}-Potential z. B. durch Zugabe von Phosphorsäure.

Aus Fe^{II}-freier, schwach saurer Bromidlösung setzte Dichromat kein Brom in Freiheit, obwohl das dem Potential nach zu erwarten wäre. Enthielt die Lösung aber Fe^{II} zusätzlich, so trat Bromentwicklung ein. Es fand eine *induzierte Reaktion* statt, was durch die folgenden Versuche deutlich wurde:

a) Ausschütteln des freigesetzten Broms mit Chloroform

In einen 100 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen gab man 30 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 1,0 ml konz. Schwefelsäure + 4,0 ml konz. Phosphorsäure. Dann wurde die warm gewordene Lösung auf 20—25° C abgekühlt und mit 2—3 g KBr versetzt. Unmittelbar nachdem sich das Bromid gelöst hatte, wurde mit 30 ml $CHCl_3$ (oder CCl_4) geschüttelt. Die organische Phase blieb farblos; freies Brom trat nicht auf. Gab man anschließend zu der so vorbereiteten Lösung 20 ml 0,1 n Fe^{2+}-Lösung in einem Guß hinzu und schüttelte sofort kräftig durch, so wurde die Chloroformschicht durch freies Brom tief braungelb gefärbt.

Der Zusatz von gleichen Mengen Fe^{3+} statt Fe^{2+} blieb wirkungslos.

b) Demonstrationsversuch mit Gaswaschflaschen[3]

Durch 2 hintereinandergeschaltete, einfache Waschflaschen ging ein lebhafter Stickstoffstrom (1—2 l/min). *Waschflasche I* enthielt: 50 ml H_2O, 25 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung, 4 ml konz. Phosphorsäure, 1 ml konz. Schwefelsäure, 1 g KBr*. *Waschflasche II* enthielt: 50 ml H_2O, 1 g KJ, 10 ml 0,1%ige Stärkelösung.

In der Waschflasche I wurde (z. B. in 20 min) keine merkliche Brommenge frei. Die Jodid-Stärkelösung in II blieb farblos. Öffnete man jedoch bei laufendem Gasstrom die Waschflasche I, fügte *schnell* 20 ml 0,1 n Fe^{II}-Lösung hinzu und verschloß sofort, so färbte sich kurz danach die Lösung in II blau, weil jetzt in I Brom frei wurde.

Die induzierte Bromidoxydation erfolgt vermutlich** nach dem Schema

$$Fe^{II} + Cr^{VI} = Fe^{III} + Cr^{V}$$
$$Cr^{V} + Br^{-I} = Cr^{III} + Br^{+I}$$
$$Br^{+I} + Br^{-I} = Br_2.$$

Die Entstehung von freiem Brom stört erwartungsgemäß die Fe^{2+}-Titration mit Dichromat:

25—30 ml 0,1 n Fe^{II}-Lösung + 30 ml 2 n Schwefelsäure + 4 ml Phosphorsäure + 100 mg KBr + 3—4 Tropfen N-Methyldiphenylaminsulfosäure wurden mit 0,1 n

* Das KBr wurde erst zugegeben, nachdem die beim Mischen warm gewordene Lösung wieder abgekühlt war.

** Formuliert in Anlehnung an Untersuchungen von Wagner u. Preiss[5] über die durch Fe^{II} induzierte Reaktion zwischen Cr^{VI} und J^{-I}.

$K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert. Dabei trat Bromgeruch auf und der Indicator versagte auch dann, wenn kurz vor dem Äquivalenzpunkt erneut etwas Indicator zugefügt wurde.

Die induzierte Bromidoxydation kann jedoch vermindert werden. Lang u. Faude[1] oxydierten tellurige Säure mit Dichromat und titrierten dessen Überschuß mit Fe^{II} zurück. Dies gelang nach ihren Angaben auch in bromidhaltiger Lösung, wenn Mn^{II} oder Ce^{III} als Akzeptorverdränger zugefügt wurde, wenn die Lösung Metaphosphorsäure enthielt und wenn in 500—600 ml Lösung nicht mehr als 80 mg Br^- vorhanden waren.

Eigene Versuche zur Fe^{2+}-Titration mit $K_2Cr_2O_7$ neben Br^- ergaben, daß es vor allem auf eine *ausreichende Verdünnung* ankommt und daß hier die Zugabe von Mn^{II} oder Ce^{III} nicht notwendig ist.

Arbeitsweise. ~ 500 ml Wasser + 6 ml konz. Schwefelsäure + 5 ml 90%ige Phosphorsäure + angegebene Indicatormenge (N-Methyldiphenylaminsulfosaures Na) + einige Tropfen 0,1 n Fe^{2+}-Lösung wurden mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf einen *rosa* Farbton vortitriert*. Zu der so vorbereiteten Lösung gab man die zu titrierenden 25—27 ml 0,1 n Fe^{2+}-Lösung aus der Reduktorbürette und die jeweilige Menge an KBr und titrierte schließlich mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung auf die *violette* Mischfarbe (Indicator + Cr^{3+}). (Vgl. Tab. 3.)

Tabelle 3

mg KBr	100	250	500	100	250	1000	4000
Tropfen Indicator	5	5	5	10	20	20	20
Fehler in %	—0,04	—0,1	+0,04	+0,1	+0,2	+0,4	+0,7

Der Wirkungswert der Maßlösungen (Fe^{2+}, $K_2Cr_2O_7$) wurde unter gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Bromid eingestellt. Es ist zu beachten, daß der Wirkungswert etwas von der Fe^{2+}-Konzentration in der vorgelegten Flüssigkeit abhängt.

Die Güte des Indicatorumschlags nimmt mit steigender Br^--Menge und mit steigender Fe^{2+}-Menge ab. Dies deutet darauf hin, daß der Indicator durch freies Brom zerstört wird, das aus der nicht völlig unterdrückten, induzierten Reaktion stammt. Durch Zugabe größerer Indicatormengen läßt sich diese Störung mildern.

C. Titration mit Cer(IV)-sulfat

Die unmittelbare Oxydation des Bromids durch Ce^{IV} verläuft so langsam, daß die Eisen(II)-Titration hierdurch nicht gestört wird. Da Ce^{IV} nur 1 Oxydationsäquivalent je Gramm-Ion liefert, ist eine induzierte Reaktion ausgeschlossen. So kommt es, daß das — verglichen mit Cr^{VI} — *stärkere* Oxydationsmittel Ce^{IV} für die Titration von Fe^{2+} neben Br^- besonders geeignet ist, wie die folgenden Versuche zeigen.

* Die Oxydation des Indicators erfolgt durch eine induzierte Reaktion. Daher war der Zusatz von etwas Fe^{II} notwendig.

a) Titration gegen Ferroin

Die Fe^{2+}-Titration mit Ce^{4+} wurde zunächst ohne Zugabe von H_3PO_4 ausgeführt. War Br^- zugegen, so bildete das entstehende Fe^{3+} damit offenbar Bromokomplexe; jedenfalls nahm die Lösung eine gelbe Farbe an, die die Erkennung des Farbumschlags etwas erschwerte. Er erfolgte bei Zugabe von 3—4 Tropfen 0,01 m Ferroin von orange nach gelb. Die Analysenergebnisse waren bei einiger Übung jedoch durchaus gut, auch wenn die Lösung noch zusätzlich Fe^{3+} enthielt.

Arbeitsweise. Die mit der Reduktorbürette abgemessene, salzsaure Fe^{2+}-Lösung wurde mit der KBr-Einwaage und mit 3—4 Tropfen 0,01 m Ferroinlösung versetzt und ohne Verdünnung mit 0,1 n Ce^{4+}-Lösung titriert. Der Zusatz von Schwefelsäure (Endkonz. an H_2SO_4 2—3 n) beeinflußte die Ergebnisse nicht (Tab. 4).

Tabelle 4

vorgegeben			Titrierfehler in %
mg KBr	ml 0,1 n Fe^{2+}-Lösung	ml 0,1 m Fe^{3+}-Lösung	
100	26,11	—	— 0,1
100	30,48	—	+ 0,1
500	27,01	—	+ 0,3
500	29,70	—	± 0,0
1000	8,39	—	+ 0,5
1000	9,21	—	— 0,3
1000	15,33	—	— 0,1
1000	27,80	—	+ 0,2
1000	29,65	—	+ 0,1
5000	16,23	—	+ 0,1
5000	28,34	—	± 0,0
5000	28,89	—	+ 0,1
5000	30,54	50,0	+ 0,1
5000	31,78	50,0	— 0,3
5000	28,86	100,0	± 0,0

Bei diesen Titrationen verschwand die Umschlagsfarbe nach etwa 1—2 min, weil der geringe Cer(IV)-Überschuß langsam Brom frei machte, so daß das Redoxpotential absank.

b) Titration gegen N-Methyldiphenylaminsulfosäure

Um bei der Titration einen beständigen Endpunkt zu erzielen, erniedrigte man das Äquivalenzpunktpotential durch Zugabe von Phosphorsäure und wählte einen entsprechenden Indicator.

Arbeitsweise. Die 0,2 n salzsaure, 0,1 n Fe^{2+}-Lösung wurde mit KBr, mit 4 ml konz. Phosphorsäure, 10 ml ~ 7 n Schwefelsäure und mit 3—4 Tropfen Indicator (N-Methyldiphenylaminsulfosaures Na) versetzt und mit 0,1 n Ce^{4+}-Lösung auf Rosa titriert. In einigen Fällen enthielt die vorgelegte Lösung auch Fe^{3+} (Tab. 5).

Der Indicatorumschlag blieb lange bestehen und die Ergebnisse waren auch in Gegenwart von viel Br^- und Fe^{3+} gut. Dieser Arbeitsweise geben wir den Vorzug.

Tabelle 5

vorgegeben			Titrierfehler
mg KBr	ml 0,1n Fe^{2+}-Lösung	ml 0,1m Fe^{3+}-Lösung	in %
500	10,02	—	+ 0,2
500	10,59	—	+ 0,5
1000	12,19	—	— 0,2
1000	12,09	—	— 0,2
500	26,15	—	+ 0,1
500	30,95	—	— 0,2
1000	28,41	—	± 0,0
1000	30,17	—	— 0,1
5000	27,58	—	+ 0,1
5000	25,41	—	+ 0,2
5000	27,81	50,0	± 0,0
5000	29,60	50,0	+ 0,1
5000	30,68	100,0	± 0,0
5000	28,13	100,0	+ 0,2

D. Die verwendeten Lösungen

0,1 n $KMnO_4$-Lösung: wäßrige Lösung.

0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung: Die aus einem reinen Präparat hergestellte wäßrige Lösung diente als Urtiterlösung.

0,1 n Ce^{4+}-Lösung: 41 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$ wurden mit Zugabe von 27 ml konz. Schwefelsäure auf 1 l gelöst.

0,1 n Fe^{2+}-Lösung: 39,2 g $(NH_4)_2\ Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ wurden mit Zugabe von 17 ml konz. Salzsäure auf 1 l gelöst. Die Salzsäurekonzentration war danach 0,2 n. Diese Lösung wurde stets mit einer Bürette abgemessen, die eine Silberschicht enthielt (Reduktorbürette). Dadurch blieb ihr Wirkungswert konstant[2].

0,1 n Fe^{2+}-Lösung (Cl^--frei): 39,2 g $(NH_4)_2\ Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ wurden mit Zusatz von 5,6 ml konz. Schwefelsäure auf 1 l gelöst. Diese Lösung wurde nur bei *einer* Versuchsreihe (Abschnitt A) verwendet.

0,1 m Fe^{3+}-Lösung: 27,0 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ (p. a.) wurden mit Zugabe von 17 ml konz. Salzsäure auf 1 l gelöst.

0,01 m Ferroinlösung.

N-Methyldiphenylaminsulfosaures Natrium: 0,1%ig in Wasser, d. h. ~ 0,004 molar.

Mn^{2+}-Lösung nach Zimmermann-Reinhardt: 100 ml konz. Schwefelsäure + 80 ml 90%ige Phosphorsäure + 65 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ auf 1 l.

Literatur

[1] Lang, R., u. E. Faude: diese Z. **108**, 258 (1937). — [2] Schäfer, H.: diese Z. **129**, 39 (1949). — [3] Schäfer, H.: Angew. Chem. **66**, 229 (1954). — [4] Schäfer, H. u. L. Bayer: Z. anorg. allg. Chem. **272**, 265 (1953). — [5] Wagner, C., u. W. Preiss: Z. anorg. allg. Chem. **168**, 265 (1928).

Prof. Dr. Harald Schäfer, Münster/Westf., Hindenburgplatz 55

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Dortmund-Aplerbeck

Photometrische Eisenbestimmung in Reinmetallen, Legierungen und NE-Erzen nach Abtrennung durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln*

Von

HERMANN SPECKER und WILHELM DOLL

(Eingegangen am 30. Mai 1956)

Die photometrische Bestimmung des Eisens mit 1,10-Phenanthrolin wird durch größere Überschüsse anderer Kationen gestört. Ihre Abtrennung ist besonders dann notwendig, wenn kleine Eisengehalte (10^{-1} bis 10^{-4}%) zu ermitteln sind. Sie läßt sich überaus vorteilhaft durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln durchführen: Bei günstigen Verteilungskoeffizienten und hoher Selektivität erfordert die Abtrennung nur wenige Minuten Arbeitszeit; der Materialaufwand ist gering. Der von uns beobachtete systematische Fehler der Verteilungsverfahren — er beträgt etwa —0,5% — ist praktisch bedeutungslos, da er innerhalb der bei der Bestimmung von kleinen Gehalten bzw. Spuren zulässigen Fehlergrenzen liegt. Er läßt sich überdies durch eine statistische Verfahrensprüfung bestimmen und im Endergebnis berücksichtigen.

Seit Jahrzehnten wird Diäthyläther zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid aus wäßrigen Lösungen verwendet; die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens sind bekannt. Wir haben mit einer großen Zahl anderer organischer Lösungsmittel systematische Untersuchungen zur extraktiven Abtrennung des Eisens angestellt und dabei gefunden, daß unter anderem einige höhere Ketone ($Kp_{760} > 100°C$) Eisen(III)-Ionen mit außerordentlich günstigen Verteilungskoeffizienten aus wäßrig-salzsauren Lösungen aufnehmen, während die Verteilung anderer Metallchloride bzw. Chlorokomplexe sich im Vergleich zu Diäthyläther nicht oder nur wenig ändert. Diese höher siedenden Lösungsmittel bieten darüber hinaus eine Reihe praktischer Vorzüge, auf die besonders W. FISCHER[1] hingewiesen hat.

Wir wählten für die im folgenden beschriebene Eisenabtrennung das Isobutylmethylketon (4-Methylpentanon-2). Es ist wenig flüchtig, scheidet sich rasch und ohne zu emulgieren** von wäßrigen Phasen und ist in Wasser nur wenig löslich (~ 1,9 Vol.-% bei Zimmertemperatur);

* Herrn Prof. Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Fettspuren an den Gefäßwänden fördern die Emulsionsbildung zwischen Isobutylmethylketon und wäßrigen Phasen. Die Arbeitsgeräte müssen deshalb sorgfältig mit fettlösenden Spülmitteln gereinigt werden.

es ist auch ziemlich billig. In Tabelle 1 sind die Verteilungszahlen G_{Fe}* und die prozentualen Verteilungen von Eisen(III)-Ionen zwischen Isobutylmethylketon bzw. Diäthyläther und wäßriger Salzsäure von wechselnder Konzentration einander gegenübergestellt.

Die Verteilungszahlen für Eisen(III)-chlorid sind im untersuchten Konzentrationsbereich beim Isobutylmethylketon um ein bis zwei Zehnerpotenzen größer als beim Diäthyläther. Ihre Maximalwerte ($G_{Fe} > 10^3$) erreichen sie bei Salzsäurekonzentrationen von etwa 5,5 bis 7 Mol HCl/l. Dieses breite Intervall macht das Trennverfahren unempfindlich gegen Schwankungen der Salzsäurekonzentration. Aus einer 5,5 n salzsauren Ausgangslösung — eine bequem zu handhabende Konzentration — können mit einer einzigen Extraktion mehr als 99,9% des vorhandenen dreiwertigen Eisens entfernt werden. Mit sinkender HCl-Konzentration in der wäßrigen Phase fällt die Extrahierbarkeit sehr rasch zu außerordentlich kleinen Werten ab, so daß man das in der organischen Phase enthaltene Eisen mit Wasser quantitativ zurückschütteln kann. Dieses Verhalten gestattet die rasche Abtrennung kleinster Eisenmengen von zahlreichen störenden Begleitsubstanzen und die gleichzeitige Anreicherung für die nach-

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Verteilungszahlen G_{Fe} und der relativen Eisengehalte (Prozent der Gesamtmenge Fe) verschiedener organischer Phasen von der Salzsäurekonzentration in der wäßrigen Phase bei Zimmertemperatur*

Vorgelegte Eisenmenge: 100,0 mg Phasenverhältnis: $V_l/V_s \sim 50/50$ $Ä$ = Diäthyläther[2], IBK = Isobutylmethylketon

HCl-Normalität d. wäßr. Phase		2	3	4	5	5,5	6	7	8
% der Gesamtmenge Fe i. d. organischen Phase	Ä	1	17,8	81,5	96		99	97,8	87
	IBK	25	77	98,4	99,8	$99{,}9_3$	$99{,}9_5$	$99{,}9_8$	~ 99
G_{Fe}	Ä/wäßrige HCl	0,01	0,21	4,40	24		99	44,5	6,7
	IBK/wäßrige HCl	0,33	3,35	61,5	~ 500	~ 1400	~ 2000	~ 5000	~ 99

* Die Verteilungszahl G_A ist das Verhältnis der beim Gleichgewichtszustand in der leichten und der schweren Phase enthaltenen Mengen m_l und m_s der Substanz A: $G_A = \left(\frac{m_l}{m_s}\right)_A$. Man erhält sie aus dem Verteilungskoeffizienten K_A durch Multiplikation mit dem Phasenverhältnis: $G_A = K_A \cdot \frac{V_l}{V_s}$. Siehe auch „E. Hecker, Verteilungsverfahren im chemischen Laboratorium", Weinheim 1955.

folgende photometrische Bestimmung, z. B. in Reinmetallen, Legierungen, Erzen u. a. m. Dies wird im folgenden Teil beschrieben und mit Beispielen belegt. Das Verfahren versagt, wenn störende Begleitelemente zusammen mit dem Eisen in merklicher Menge extrahiert werden, wie es beim Zinn und seinen Legierungen der Fall ist.

Beschreibung des Trennverfahrens

Das zu untersuchende, hinreichend zerkleinerte Material wird in einer vom Eisengehalt abhängenden Menge eingewogen: bei 1% Fe etwa 10 mg, bei 0,001% Fe etwa 1000 mg. Metallische Proben — Kupfer, Zink, Nickel, Messing, Aluminium, Leichtmetalle — werden in Form von Drehspänen eingewogen und in bidestillierter Salzsäure und einigen Tropfen bidestillierter Salpetersäure gelöst, danach zur Trockne eingedampft. Silicium entfernt man durch Abrauchen mit Flußsäure. Der Rückstand wird mit wenig bidestillierter 5,5 n Salzsäure aufgenommen und mit der gleichen Säure quantitativ in einen Schütteltrichter überführt. Das Volumen der Lösung soll etwa 25 ml betragen. Dazu gibt man ein gleiches Volumen Isobutylmethylketon, schüttelt etwa 5 sec lang und läßt die Phasen sich trennen. Die nunmehr eisenfreie wäßrige Unterphase wird abgelassen und verworfen. Die Ketonphase schüttelt man noch einmal mit 25 ml bidestillierter 5,5 n Salzsäure, die wiederum abgelassen und verworfen wird. Dann gibt man zur organischen Phase 25 ml bidestilliertes Wasser und schüttelt. Nach etwa 30 sec ist sämtliches Eisen in die wäßrige Phase übergegangen. Diese läßt man in einen Meßkolben fließen und bestimmt darin das Eisen in bekannter Weise mit 1,10-Phenanthrolin[3]. — Die Umwandlung der Extinktionsmeßwerte in Konzentrationsgrößen nimmt man zweckmäßig rechnerisch mit Hilfe einer vorher bestimmten und statistisch geprüften Eichfunktion vor, da bei der graphischen Auswertung mittels Eichkurven stets subjektive Ablesefehler auftreten. Die Eichfunktion hat folgende allgemeine Form:

$$C_{\mathrm{Fe}} = \frac{1}{d}(E_x - E_L) \cdot F \qquad (\mu\mathrm{g/ml})$$

d = Schichtdicke der Küvetten (cm); E_x = gemessene Extinktion; E_L = mittlere Leerwertextinktion; F = Zahlenfaktor.

Der Zahlenfaktor F hängt von den Eigenschaften der jeweiligen Meßanordnung, besonders von der Wellenlänge und der Monochromasie der Meßstrahlung ab, ist also nicht übertragbar und muß deshalb für jeden Gerätetyp neu bestimmt werden*. Bei der Eisenbestimmung mit dem Photometer „Eppendorf" (Netheler u. Hinz, Hamburg) mit Quecksilberlampe (Osram-Hg-Spektrallampe S) und Filter 546 mμ fanden wir

$$F = 13{,}62^*.$$

Messungen mit dem lichtelektrischen Photometer „Elko II" (Carl Zeiss, Oberkochen) mit Wolframlampe und Filter S 53 lieferten den Wert

$$F = 7{,}548^*.$$

Der vom Meßwert E_x zu subtrahierende mittlere Leerwert E_L ist aus mehreren Blindversuchen zu ermitteln und muß nach Ansatz frischer Reagenslösungen neu bestimmt werden.

* Es ist zweckmäßig, den Faktor F auch bei Verwendung gleichartiger Geräte zu prüfen und gegebenenfalls zu korrigieren, da auch bei Spektrallampen und Lichtfiltern gleichen Typs Unterschiede im spektralen Charakter auftreten können.

Analysenergebnisse von Modellösungen und Eichsubstanzen

Das oben beschriebene Trenn- und Analysenverfahren wurde durch Eisenbestimmungen in synthetischen Modellösungen und in einigen mehrfach kontrollierten Eichsubstanzen geprüft. Die statistische Auswertung der Ergebnisse zeigt das folgende Beispiel:

Eisen in Aluminium, Eichprobe Al 94

Gegebene Analyse: Cu : 2,24% Mn : 0,61%
Zn : 0,43% Mg : 0,37%
Si : 7,82% Fe : 0,50%

Die Einwaage von 897,45 mg wurde aufgeschlossen und mit 5,5 n Salzsäure zu 250 ml gelöst. Für jede Bestimmung wurde ein aliquoter Anteil von 20 ml dieser Lösung benutzt.

Der Leerwert $E_L = 0{,}012$ der photometrischen Bestimmung wurde unter gleichen Bedingungen aus acht Einzelmessungen ermittelt. Er wurde auch bei den übrigen Analysenbeispielen benutzt.

Die photometrischen Eisenbestimmungen dieses und aller folgenden Beispiele wurden mit dem Photometer „Eppendorf" und mit 2 cm-Küvetten ausgeführt. Als Bezugslösung diente bidestilliertes Wasser.

Lfd. Nr.	E_x	$E_x - E_L$	μg Fe/ml	% Fe
1	0,493	0,481	3,28	0,457
2	0,498	0,486	3,31	0,461
3	0,490	0,478	3,26	0,454
4	0,491	0,479	3,27	0,456
5	0,491	0,479	3,27	0,456
6	0,493	0,481	3,28	0,457
7	0,495	0,483	3,30	0,460
8	0,496	0,484	3,30	0,460
9	0,497	0,485	3,31	0,461
10	0,499	0,487	3,32	0,463

Mittlerer Eisengehalt: $\bar{x} = 0{,}459\%$ Fe; Anzahl der Messungen: $N = 10$; Standardabweichung: $s = 0{,}0029$.

Varianz = relative Standardabweichung $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 : V = 0{,}63\%$

Streubereiche für verschiedene statistische Sicherheiten

S	Streubereich
95 %	$\pm$ 0,0066
99 %	$\pm$ 0,0094
99,73%	$\pm$ 0,0119

Synthetische Modellösungen

Die 5,5 n salzsauren Lösungen wurden so angesetzt, daß in 25 ml 80 mg Hauptbestandteil und 100 μg Eisen enthalten waren. Das entspricht einem Fe-Gehalt von 0,125%, bezogen auf die gesamte Menge der Metall-Ionen.

Eisen in Aluminium

gefunden: $\bar{x} = 0{,}125\%$ Fe (100,1 μg Fe)

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00084	95 %	$\pm$ 0,0019
	99 %	$\pm$ 0,0027
V : 0,67%	99,73%	$\pm$ 0,0034

Eisen in Magnesium

gefunden: $\bar{x} = 0{,}1243\%$ Fe (99,6 μg Fe)

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00189	95 %	$\pm$ 0,0043
	99 %	$\pm$ 0,0061
V : 1,52%	99,73%	$\pm$ 0,0077

Eisen in Nickel

gefunden: $\bar{x} = 0{,}124\%$ Fe (99,2 μg Fe)

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00158	95 %	$\pm$ 0,0036
	99 %	$\pm$ 0,0051
V : 1,28%	99,73%	$\pm$ 0,0065

Metallproben

Eisen in Kupfer — Eichprobe K_{6E-H}

Gegebene Analyse:

Cu:	99,96 %	Sb:	0,0013%
Ag:	0,0012%	Sn:	0,0006%
Pb:	< 0,001 %	Ni:	0,0019%
As:	0,0014%	Fe:	0,0015%

gefunden: $\bar{x} = 0{,}00145\%$ Fe

N: 9	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,000059	95 %	$\pm$ 0,000136
	99 %	$\pm$ 0,000198
V : 4.07%	99,73%	$\pm$ 0,000252

Eisen in Zink — Eichprobe Z 5

Gegebene Analyse:

Zn:	94.34 %	Pb:	0,81 %
Cd:	0,009%	Mn:	0,075 %
Al:	0,20 %	Bi:	0,20 %
Sn:	0,001%	Tl:	0,0045%
Mg:	0,010%	Cu:	4,32 %
		Fe:	0,025 %

gefunden: $\bar{x} = 0{,}046$

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00036	95 %	± 0,0008
	99 %	± 0,0012
V : 0,78%	99,73%	± 0,0015

Der in diesem Beispiel gefundene Eisengehalt liegt wesentlich über dem angegebenen Wert. Deshalb wurden mehrere 125 mg-Einwaagen der Probe mit Zusätzen von je 100 μg Fe versehen. Aus dem gefundenen Wert wurde der ursprüngliche Fe-Gehalt der Probe durch Differenzbildung ermittelt:

Gesamtgehalt: $\bar{x} = 0{,}1253\%$ Fe

N: 5	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00237	95 %	± 0,0066
	99 %	± 0,0109
V : 1,89%	99,73%	± 0,0157

ursprünglicher Gehalt: $\bar{x}_0 = 0{,}0453\%$ Fe
N : 5
s : 0,00237 Streubereiche wie oben!
V : 5,23%

Dieser Wert stimmt bei etwas größerer Streuung gut mit dem zuerst gefundenen überein. Er wird deshalb als der richtige angesehen.

Eisen in Messing — Eichprobe MS 63

Gegebene Analyse: Cu: 63.16 % Ni: 0,008%
Pb: 0,017% Mn: 0,002%
Sn: Spur Fe: 0,008%

gefunden: $\bar{x} = 0{,}00904\%$ Fe

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00016	95 %	± 0,00036
	99 %	± 0,00051
V : 1,75%	99,73%	± 0,00065

Eichprobe MS 58

Gegebene Analyse: Cu: 58,21% Ni: 0,07%
Pb: 2,59% Mn: 0,04%
Sn: 0,14% Fe: 0,14%

gefunden: $\bar{x} = 0{,}139\%$ Fe

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00272	95 %	± 0,0061
	99 %	± 0,0088
V : 1,96%	99,73%	± 0,0111

Eichprobe MS 59

Gegebene Analyse: Cu: 58,63% Ni: 0,02 %
Pb: 1,88% Mn: 0,015%
Sn: Spur Fe: 0,06 %

gefunden: $\bar{x} = 0{,}0497\%$ Fe

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00116	95 %	± 0,0026
	99 %	± 0,0038
V : 2,33%	99,73%	± 0,0047

Eisen in Nickel

Spektralreines Nickel mit einem Zusatz von 0,1% Fe

gefunden: $\bar{x} = 0{,}0994\%$ Fe

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,0013	95 %	± 0,0029
	99 %	± 0,0042
V : 1,30%	99,73%	± 0,0053

Spektralreines Nickel mit einem Zusatz von 0,01% Fe

gefunden: $\bar{x} = 0{,}0115\%$ Fe

N: 10	stat. Sicherheit S	Streubereich
s : 0,00048	95 %	± 0,0011
	99 %	± 0,0016
V : 4,17%	99,73%	± 0,0020

Spektralreines Nickel mit Zusatz von 0,001% Fe

gefunden: $x_1 = 0{,}0013\%$; $x_2 = 0{,}001\%$; $x_3 = 0{,}00097\%$.

Zusammenfassung

Dreiwertiges Eisen kann aus 5,5—7 n salzsauren Lösungen rasch und quantitativ mit Isobutylmethylketon extrahiert werden. Im genannten Bereich sind die Verteilungskoeffizienten für Eisen(III)-chlorid $K > 1000$, also wesentlich günstiger als bei der Eisenabtrennung mit Diäthyläther. Aus der organischen Phase kann das Eisen mit Wasser leicht und vollständig zurückgeschüttelt werden. Eine große Anzahl anderer Metall-Ionen werden mit Isobutylmethylketon nicht oder nur wenig extrahiert, z. B. Cu, Zn, Ni, Al, Mg. Sie lassen sich also leicht von kleinen und kleinsten Fe-Gehalten trennen, die zugleich für eine nachfolgende Bestimmung angereichert werden. Dies wird mit Beispielen belegt. Umgekehrt lassen sich auch aus stark eisenhaltigen Substanzen zahlreiche Neben- und Spurenbestandteile abtrennen. Das Verfahren ist anwendbar bei der Analyse von Reinmetallen, Erzen, Legierungen

usw. Es liefert gut reproduzierbare Werte. Die Analysen wurden unter routinemäßigen Bedingungen ausgeführt.

Wir danken Fräulein MATHILDE KUCHTNER für die experimentelle Mitarbeit.

Literatur

[1] FISCHER, W., u. Mitarb.: Angew. Chem. **66**, 317 (1954). – [2] HECKER, E.: Verteilungsverfahren im Laboratorium, Weinheim: Verlag Chemie, 1955. — [3] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York 1950.

Privatdozent Dr. H. SPECKER, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Aus dem II. Chem. Univ.-Laboratorium in Wien

Zum Nachweis des Germaniums mit Phenylfluoron und zur Konstitution der Komplexverbindung*

Von

P. STIPANITS und **F. HECHT**

Mit 1 Textabbildung

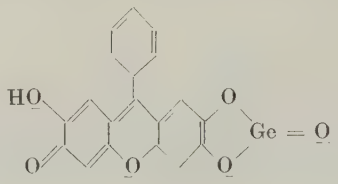
(Eingegangen am 9. Juni 1956)

Die von J. GILLIS, J. HOSTE u. A. CLAEYS[3] entdeckte Reaktion des Phenylfluorons mit Germanium in schwefelsaurer Lösung erlaubt nach F. FEIGL[2] den Nachweis von 0,13 μg Germanium bei einer maximalen Verdünnung von 1:300000. Umgerechnet entspricht dies einem Germaniumgehalt der untersuchten Lösung von 3,3 μg Ge/ml. H. J. CLULEY[1] sowie W. A. SCHNEIDER jr. u. E. B. SANDELL[5] bauten später diese Reaktion zu einer quantitativen photometrischen Germaniumbestimmung aus, die gerade noch den Nachweis von 0,1 μg Ge/ml gestattet. O. SLAMA[6] wies nach, daß die Absorptionskurve nur in einem Bereich von 0,5 bis 20 μg Ge/ml streng linear verläuft. Bei geringeren Germaniumgehalten, bis etwa 0,1 μg Ge/ml, ist zwar die Absorption noch meßbar, von der Konzentration aber nicht mehr linear abhängig und außerdem durch Meßungenauigkeiten derart stark beeinträchtigt, daß eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich ist. Bei von uns ausgeführten Arbeiten mit organischen Germaniumverbindungen im Mikromaßstab ergab sich nun die Notwendigkeit, auch geringste Germaniummengen wenigstens qualitativ nachzuweisen, ohne den relativ umständlichen Weg über das Photometer gehen zu müssen. Um die oft nur sehr geringen Ausbeuten nicht unnötig zu verringern, wurde die zur Analyse notwendige Sub-

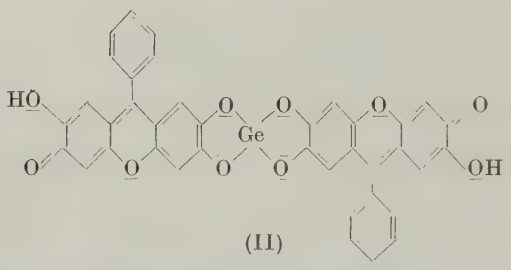
* Herrn Prof. Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag gewidmet.

stanzmenge so gering wie möglich bemessen und die zu erwartenden Germaniumkonzentrationen lagen mit 0,1—0,05 μg Ge/ml weit unter der mit freiem Auge gerade noch erkennbaren Grenzkonzentration von 5,0 μg Ge/ml.

Man kann sich die Struktur der Germanium-Phenylfluoron-Verbindung auf mehrere Arten vorstellen. Die nächstliegende ergibt sich aus der Reaktion der beiden zueinander orthoständigen phenolischen Hydroxylgruppen mit dem GeO_2. Dabei könnten die Verbindungen (I) und (II) entstehen, die man wegen ihrer esterartigen $\rangle$Ge—O—C$\langle$ -Brücken folgerichtig zu den „Germoxanen" zählen muß.

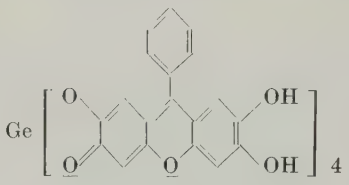


(I)

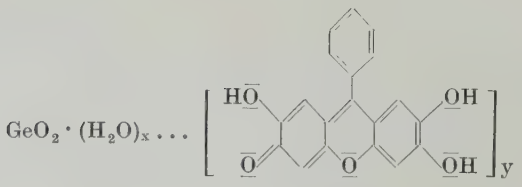


(II)

Auch eine mögliche Verbindung (III) gehört in diese Gruppe.



(III)



(IV)

Eine dritte Möglichkeit wäre die Bildung eines Farblackes (IV) mit einer bestimmten, nach den Fällungs-, beziehungsweise Trocknungsbedingungen wechselnden Anzahl von H_2O-Molekeln im Komplex. I, II und III müßten als Germoxane wie die bisher bekannten und untersuchten Vertreter dieser Verbindungsklasse in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sein, sich daher aus der wäßrigen Phase ausschütteln lassen, um so mehr, als bei geringen Germaniummengen der gebildete Niederschlag in kolloidaler Form vorzuliegen scheint. W. A. Schneider jr. u. E. B. Sandell[5] verwenden eine Gummiarabicum-Lösung als Schutzkolloid, um das Germanium-Phenylfluoron am Ausflocken zu hindern. Die von uns durchgeführten Versuche aber ergaben überraschenderweise ein anderes Resultat. Der Komplex erwies sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln als unlöslich.

Untersucht wurden

1. Aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe: Benzin, Petroläther, Hexan.
2. Aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Xylol.
3. Halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylenbromid, Trichloräthylen.
4. Äther: Äthyläther, Isoamyläther, Anisol.
5. Höhere Alkohole: Amylalkohol, Nonylalkohol.
6. Heterocyclen: Tetrahydrofuran, Pyridin.

Unter allen diesen untersuchten Substanzen nehmen die höheren Alkohole und das Pyridin eine gewisse Ausnahmestellung ein. Von den erstgenannten wird das überschüssige Phenylfluoron aus der wäßrigen Phase extrahiert, der einmal gebildete Niederschlag aber ungelöst gelassen. Das Pyridin hingegen löst den Germanium-Phenylfluoronkomplex in Gegenwart von Wasser ebenso, wie er von wäßrigen Alkalien gelöst wird, was für das Vorhandensein unabgesättigter phenolischer Hydroxylgruppen spricht. Damit war die Möglichkeit, den Komplex auszuschütteln, vereitelt, doch war es dann gerade diese Unlöslichkeit, die eine Lösung der gestellten Aufgabe zuließ.

Die Grenzflächenspannung zwischen der wäßrigen Lösung und dem zugegebenen organischen Lösungsmittel bewirkt eine Anreicherung des ausgefallenen Niederschlages an der Phasengrenzfläche, die es erlaubt, die von F. Feigl[2] angegebene Empfindlichkeit der Reaktion von 3,3 μg Ge/ml um fast zwei Zehnerpotenzen auf 0,02 μg Ge/ml zu steigern.

Bei Konzentrationen größer als 0,8 μg Ge/ml erhält man außerdem an der Reagensglaswandung über der Lösung einen feinen roten Film. Der Niederschlag kriecht am Glas empor. Konzentrationen unter 0,8 μg Ge/ml erzeugen noch einen deutlichen roten Ring in der Phasengrenzfläche, der bis herunter zu 0,05 μg Ge/ml nach 1—2 min voll ausgebildet ist. Sinkt

der Gehalt der zu untersuchenden Lösung unter diesen Wert, etwa bis auf 0,02 μg Ge/ml, so dauert es etwa ½—1 Std, ehe sich der entstandene Niederschlag in Form einer kleinen Flocke zwischen den beiden Phasen angesammelt hat. Eine parallel zu diesen Versuchen angesetzte Blindprobe zeigte noch nach 24 Std eine vollkommen klare Grenzfläche, was bedeutet, daß unter den angewandten Bedingungen ein Ausfallen des reinen Farbstoffes nicht eintritt. Eine mit freiem Auge gerade noch erkennbare Rotfärbung der Lösung erfordert einen Germaniumgehalt von ungefähr 1 μg Ge/ml. Ausschütteln derselben Probe mit etwa 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff erzeugt an der Grenzfläche einen deutlich sichtbaren Ring und einen Film an der Reagensglaswand, der sich unter Umständen sogar zwischen Flüssigkeit und Glaswand schieben kann, und eine Rotfärbung der organischen Phase vortäuscht. Gießt man die Probe aus, so erkennt man, daß die Tetrachlorkohlenstoffphase völlig farblos und der Niederschlag an der Glaswand haften geblieben ist. Höhere Konzentrationen an Methyl- und Äthylalkohol setzen die Empfindlichkeit der Reaktion stark herab oder verhindern sie gänzlich (etwa ab 50% Alkohol).

Lösungsmittelgemische

Auch Lösungsmittelgemische von Benzin-Äther, Benzol-Äther, oder Tetrachlorkohlenstoff-Äther (in letztgenanntem Falle in einem Mischungsverhältnis, daß die organische Phase leichter als die wäßrige bleibt) zeigen die gleichen Eigenschaften und bieten gegenüber dem reinen Tetrachlorkohlenstoff keinen Vorteil.

Die gefundene Unlöslichkeit des Germanium-Phenylfluoronkomplexes in organischen Solventien spricht gegen die Struktur mit $\rightarrow$Ge—$\bar{O}$—C$\leftarrow$-Brücken, die Löslichkeit in verdünnten wäßrigen Alkalien und wäßrigem Pyridin für freie phenolische Hydroxylgruppen. Die Fällung erfolgt aus schwefelsaurer Lösung und man kann annehmen, daß das Germanium analog der Kieselsäure wenigstens teilweise in kolloidaler Form als Germaniumsäure vorliegt und durch den Zusatz der Reagenslösung eine Zeitreaktion eintritt. Die Fällung wird erst nach einigen Minuten quantitativ. Läßt man den ausgefallenen Niederschlag mit überschüssigem Reagens längere Zeit in Berührung, so wird der Farbstoff allmählich adsorbiert und die Lösung farblos. Eine reine, schwefelsaure wäßrige Phenylfluoronlösung ist unbegrenzt haltbar und zeigt keinerlei Veränderung.

Die Zusammensetzung des Niederschlages war bisher noch nicht näher untersucht worden.

Experimenteller Teil

1 ml der zu untersuchenden Lösung wird mit 5 ml Wasser verdünnt und mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Zu der jetzt warmen Lösung werden 5 Tropfen Phenylfluoronreagens nach H. J. Cluley[1] hinzugefügt; dann wird mit 1 ml Tetrachlorkohlenstoff durchgeschüttelt.

Germanium-Testlösungen

Lösung (I): 0,0152 g GeO_2/250 ml 60,8 μg GeO_2/ml, d.i. 42,2 μg Ge/ml.
Lösung (II): 1,1 ml Lsg. (I)/50 ml 0,94 μg Ge/ml.

Testversuche mit Lösung (I)

1. Benzin, Petroläther	Komplex und Farbstoff unlöslich.
2. Benzol, Toluol, Xylol	Komplex und Farbstoff unlöslich.
3. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthylenbromid	Komplex und Farbstoff unlöslich. Die Geschwindigkeit der Abscheidung merklich größer als bei 1. und 2.
4. Äthyläther, Isoamyläther, Anisol	Komplex und Farbstoff unlöslich.
5. Amylalkohol, Nonylalkohol	Der gefällte Komplex unlöslich, der Farbstoff geht in Lösung.
6. Äther-Tetrachlorkohlenstoff, Äther-Chloroform, Äther-Benzin	Komplex und Farbstoff unlöslich.
7. Methanol, Äthanol	Verhindern in größeren Konzentrationen die Bildung eines Niederschlages.

Testreihen zur Bestimmung der Grenzkonzentration

Vorschrift: x ml Lösung
5 ml H_2O
0,5 ml konz. H_2SO_4
1 ml CCl_4

Lösung (I): ml	μg Ge/ml	Lösung (II): ml	μg Ge/ml
1,00	7,0	1,0	0,15
0,50	3,8	0,9	0,14
0,40	3,1	0,8	0,13
0,30	2,4	0,7	0,115
0,20	1,6	0,6	0,10
0,10	0,7	0,5	0,085
0,05	0,4	0,4	0,07
		0,3	0,053
		0,2	0,036
		0,1	0,019
Leerproben.			

Sinkt die Konzentration unter 0,1 μg Ge/ml, so erhält man einen Niederschlag, dessen Farbe nicht mehr rot ist, sondern ins Rotbraune übergeht.

Die Reaktionen mit 0,5 bis 0,1 ml Standardlösung (II) wurden durch schwaches Erwärmen beschleunigt. Der Niederschlag benötigt etwa 30 min, bis er sich an der Phasengrenzfläche gesammelt hat, und ist dann am besten erkennbar, wenn man die Grenzfläche schräg von unten gegen einen weißen oder wenigstens hellen Hintergrund betrachtet. Zum Vergleich wurden mehrere Blindproben parallel angestellt, deren Phasengrenzflächen bei richtigem Arbeiten noch nach 24 Std klar waren. Noch ehe sich der Niederschlag als Flocke abgeschieden hat, erkennt man an der Phasengrenzfläche eine Trübung.

Versuch einer Konstitutionsaufklärung

Für die Bestimmung des Germaniumgehaltes des Phenylfluoronkomplexes wurde erfolgreich eine modifizierte Kjeldahl-Veraschung verwendet. Eine Zersetzung mit Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat im Platintiegel führte in der Regel zu einer so heftigen Reaktion, daß Verspritzen eintrat. Auch die von D. L. Tabern, W. R. Orndorf u. L. M. Dennis[7] zur Analyse der von ihnen erstmalig dargestellten Germoxane verwendete Methode, die Verbindung mit eiskalter rauchender Salpetersäure zu zersetzen und erst dann mit Schwefelsäure abzurauchen, führte zu Verlusten. Für die Zersetzung wurden eigene Mikrokölbchen (Abb. 1) verwendet, die eine überraschende Gewichtskonstanz aufwiesen. Die Einwaagen des über Calciumchlorid vorgetrockneten, in einer Achatreibschale feinst pulverisierten und über Phosphorpentoxyd von den letzten Wasserspuren befreiten Niederschlages bewegten sich um etwa 50 mg. Für die Zersetzung wird die in das Kölbchen direkt eingewogene Substanz mit 1 ml konz. Schwefelsäure (p. a.) 15 min am Rückfluß erhitzt, wobei zuerst Lösung und dann Verkohlung der Substanz eintritt. Nunmehr versetzt man nach Abkühlen mit 2 bis 3 Tropfen konz. Salpetersäure (p. a.); ohne Abkühlung verläuft die Zersetzung sehr heftig. Es tritt eine Klärung des Reaktionsgemisches und GeO_2-Abscheidung an der Kölbchenwand ein. Zum Fortkochen der Salpetersäure und zur Zerstörung der letzten organischen Substanz wird weitere 15 min über der Mikroflamme erhitzt und schließlich die Schwefelsäure abgeraucht. Hierbei muß man den Kölbchenhals zuerst erhitzen, um eine Kondensation der Schwefelsäure zu vermeiden und ein Stoßen und damit ein Verspritzen des Kolbeninhaltes zu verhindern. Ist die Schwefelsäure völlig entfernt, legt man das noch warme Kölbchen auf ein Drahtnetz und erhitzt es mit der vollen entleuchteten Flamme eines kräftigen Bunsenbrenners so lange, bis die Flamme eben durch das Glas gelb gefärbt zu werden beginnt. Bei dieser Temperatur hält man das Kölbchen genau 5 min, läßt 10 min an der Luft abkühlen, bringt es dann in einen Exsiccator und wägt nach 30 min. Hält man sich genau an diese Prozedur, so kann die Gewichtskonstanz des Mikrokölbchens auf ± 0,05 mg gebracht werden. Der auf diese Weise abgeschiedene GeO_2-Niederschlag, ist in konz. Ammoniak unlöslich und läßt sich auch mit konz. Kalilauge nur unvollkommen aus dem Gefäß entfernen.

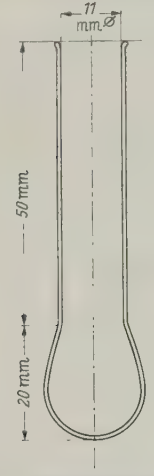
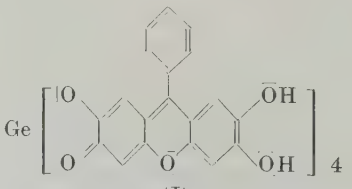


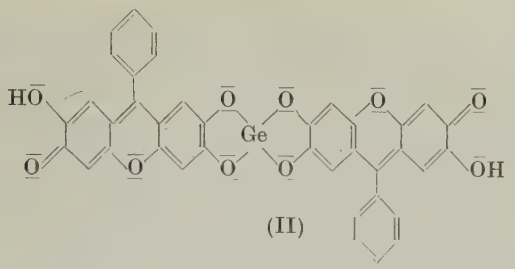
Abb. 1. Mikro-Zersetzungskölbchen zur Bestimmung des Germaniumgehaltes des Phenylfluoronkomplexes

Die so gefundenen Werte für den GeO_2-Gehalt des Komplexes stimmen mit den theoretisch nach Formel (II) zu erwartenden recht gut überein.



(I)

MG: 1349,73.
5,38% Ge.



(II)

MG: 709,15.
10,24% Ge.

Eine Prüfung des GeO_2-Niederschlages auf Sulfat gab ein negatives Resultat. Für die Darstellung des Germanium-Phenylfluoronkomplexes verwendeten wir die von W. A. Schneider jr. u. E. B. Sandell[5] angegebene Vorschrift. Etwa 0,2 g GeO_2 wurden in einem 100-ml-Becherglas in 50 ml Wasser unter Erwärmen und Zugabe von 0,5 ml konz. Ammoniak gelöst und warm durch ein Weißbandfilter in ein 400 ml-Becherglas filtriert. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf ungefähr 250 ml wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte mit einer gesättigten, schwach schwefelsauren Lösung von Phenylfluoron in reinem Alkohol das Germanium gefällt. Der sehr voluminös ausflockende Niederschlag wurde über

Tabelle 2

Einwaage in mg	Auswaage GeO_2 in mg	% Ge
62,8	9,2	10,17
17,2	2,5	10,09
31,1	4,6	10,27
50,5	7,4	10,17

Nacht absitzen gelassen, um die Mutterlauge möglichst weitgehend dekantieren zu können. Filtriert wurde auf ein Schwarzbandfilter. Versuche, das Germaniumphenylfluoron in einen Glassintertiegel 1G 3 zu filtrieren, mußten erfolglos abgebrochen werden, da der Niederschlag die Poren der Sinterplatte bereits nach kurzer Zeit verstopft hatte. Das Auswaschen des Niederschlages mit angesäuertem, verdünntem Alkohol (1:1) muß unmittelbar nach dem Filtrieren und noch vor dem völligen Ablaufen der Flüssigkeit aus dem Trichter vorgenommen werden. Man wiederholt das Auswaschen mit 5 Portionen Alkohol und verdrängt schließlich die Waschflüssigkeit mit reinem Aceton. Das Filter wird auf ein Uhrglas passender Größe aufgebreitet und samt dem Niederschlag in einem Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Dabei verliert der voluminöse Niederschlag seine rote Farbe vollständig; es hinterbleiben spröde dunkle Körner mit im auffallenden Licht gelbgrüner Fluorescenz. Die Volumenverminderung ist außerordentlich stark. Die Farbe der Substanz hellt sich beim Zerkleinern im Achatmörser zu einem tiefen, satten Rot auf. Nachtrocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum und anschließendes, mehrmals wiederholtes Pulverisieren ergibt die analysenfertige Substanz.

Für die GeO_2-Bestimmungen wurden getrennte, parallel laufende Ansätze verwendet. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze miteinander überein, wodurch erwiesen ist, daß die Fällung reproduzierbar zu Niederschlägen

gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung führt. Ob eine Variation der Fällungsbedingungen und des Trocknungsprozesses veränderte Zusammensetzungen des Komplexes verursacht, wurde nicht weiter untersucht.

Einen weiteren Einblick in die Struktur der Verbindung sollte die Bestimmung der noch im Komplex vorhandenen aktiven H-Atome geben. Leider versagte die übliche Zerewitinoff-Methode mit Methylmagnesiumjodid in einem inaktiven Lösungsmittel. Bei Pyridin, das zuerst als einzig verwendbares Lösungsmittel in Frage zu kommen schien, stellte sich nämlich heraus, daß die gefundene Löslichkeit des Germanium-Phenylfluoronkomplexes auf einen im normalen Pyridin stets vorhandenen Wassergehalt zurückzuführen war. Ein durch Rektifizieren über einer Füllkörperkolonne gereinigtes Pyridin löste den Komplex noch in einem für die Zerewitinoff-Bestimmung ausreichenden Maße, gab jedoch keinen brauchbaren Blindwert. Danach wurde das Pyridin über das Perchlorat gereinigt und über Bariumoxyd getrocknet. Der Blindwert war befriedigend, die Löslichkeit des Germaniumkomplexes aber nahezu Null. Die Reinigung des Pyridins wurde außerdem noch nach einer erst kürzlich veröffentlichten Methode von D. Jerschel u. E. Bauer[4] versucht, doch entsprach der gefundene Blindwert nicht den Anforderungen einer Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung. Da kein anderes geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, muß diese Aufgabe als vorläufig noch ungelöst betrachtet werden.

Die gefundenen Analysenergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Germanium-Phenylfluoronkomplex je Germaniumatom zwei Phenylfluoronmolekel enthält, ohne daß über die Art der Bindung bis jetzt eine exakte Aussage gemacht werden kann.

Zusammenfassung

Durch Adsorption des ausfallenden Niederschlages an der Phasengrenzfläche zwischen Tetrachlorkohlenstoff und wäßriger Lösung konnte die Empfindlichkeit des Germaniumnachweises mit Phenylfluoron von 3,3 μg Ge/ml bis auf 0,02 μg Ge/ml gesteigert werden. Die Zusammensetzung des Germanium-Phenylfluoronkomplexes wurde ermittelt. Danach entfallen auf ein Germaniumatom zwei Molekel Phenylfluoron.

Literatur

[1] Cluley, H. J.: Analyst **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954). — [2] Feigl, F.: Spot-Tests, Vol. I: Inorganic Applications, S. 110. Elsevier Publ. Comp. 1954. — [3] Gillis, J., J. Hoste and A. Claeys: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 302 (1947); vgl. diese Z. **130**, 256 (1949/50). — [4] Jerschel, D., u. E. Bauer: Angew. Chem. **68**, 61 (1956). — [5] Schneider, jr., W. A., and E. B. Sandell: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 263; vgl. diese Z. **144**, 362 (1955). — [6] Slama, O.: Diss. Univ. Wien 1956. — [7] Tabern, D. L., W. R. Orndorf and L. M. Dennis: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2039 (1925).

Prof. Dr. Friedrich Hecht, II. Chem. Universitätsinstitut, Lehrkanzel für analytische Chemie; Wien IX., Währingerstraße 38

Aus dem Hauptlaboratorium des VEB Kombinats „Otto Grotewohl" Böhlen

Beitrag zur Asphaltanalytik bei Braunkohlenteeren und Hydrierprodukten*

Von

RUDOLF TANNENBERGER

(Eingegangen am 25. Mai 1956)

Eine Reihe von Arbeiten der letzten Jahre befassen sich wieder mit dem Problem der Asphaltbestimmung in Erdölprodukten und Teeren. Sie lassen erkennen, daß eine allseits befriedigende Lösung noch nicht gefunden ist. Die zunehmende Notwendigkeit des Einsatzes von Materialien mit einem, gegenüber dem bisherigen Zustande erhöhten „Asphaltspiegel" in der Weiterverarbeitung, z. B. in der Hydrierung, erforderten Untersuchungen zur Erweiterung und Verbesserung der Analysenmethodik bei Braunkohlenteeren und deren Hydrierprodukten, die diesem Umstande Rechnung tragen. Dies war um so notwendiger, als die im Normentwurf DIN 51557 für Mineralöle vorgesehene Arbeitsweise nicht immer auf die erwähnten Produkte anwendbar ist.

ŠIMEK[10] hat in seiner Abhandlung „Über die Bestimmung der Asphaltstoffe im Braunkohlen-Generatorteer" bereits 1933 den Begriff „Asphalt im Teer" abzugrenzen versucht und auf die konventionelle Form der Asphaltbestimmung hingewiesen. In 4 Punkten stellt er die Ansprüche an eine Asphaltbestimmungsmethode für Braunkohlenteere zusammen, wie sie auch heute noch Gültigkeit besitzen und daher hier zitiert sein mögen.

1. Die Asphaltstoffe sind in reiner Form aus dem Teer zur Ausscheidung zu bringen; Abscheidung in Form von Schmieren ist zu vermeiden, da diese schwer extrahierbare Nichtasphaltstoffe einschließen. Ein etwa erforderliches Lösungsmittel für den Teer soll kein großes Lösevermögen für den Asphalt besitzen, um die Wirksamkeit des Fällungsmittels nicht herabzusetzen.

2. Erfaßt werden sollen nur die bereits vorhandenen Asphaltstoffe (actual or existent asphaltene) unter Vermeidung der Asphaltneubildung während der Bestimmung, z. B. durch längeres Erhitzen, Belichtung, Stehenlassen, saure Reagentien oder sonstige Polymerisationsbeschleuniger.

3. Die isolierten Asphalte sollen hart, nicht schmelzend und frei von öligen oder sonstigen Verunreinigungen sein.

* Herrn Professor Dr. A. KURTENACKER zum 70. Geburtstag gewidmet.

4. Nach Abscheidung und Filtration sollen sie in der Form ausgewogen werden, wie sie anfallen. Ein nochmaliges Auflösen und Eindampfen soll vermieden werden, einmal wegen eines Rückgangs der Löslichkeit infolge Alterung und zweitens wegen der schwierigen Entfernung der letzten Lösungsmittelreste.

Zur Bestimmung von Asphaltstoffen, allerdings nur in Erdöl und dessen Folgeprodukten nimmt J. Moos[8] ausführlich Stellung und geht besonders auf die Erfassung der Harzstoffe und des Paraffins ein. Auf die ausführliche Literaturzusammenstellung sei hier nur verwiesen. Über den Staub- und Asphaltgehalt von Steinkohlen-Schwelteeren und Schwelteerölen berichten Heinze u. Goebel[5]. Neuerdings haben Prochazka u. Masinová[9] die Asphaltbestimmung bei Braunkohlenschwelprodukten sehr gründlich vor allem unter dem Gesichtspunkt der Verwendung eines einheitlich zusammengesetzten Fällungsmittels untersucht.

Die Erkenntnis, daß nicht nur die Methodik der Asphaltbestimmung einer Änderung bedarf, sondern daß auch grundsätzliche Betrachtungen über das, was als Braunkohlenteerasphalt anzusprechen ist und wie er sich zusammensetzt bzw. welche technologische Bedeutung ihm bei der Verarbeitung zukommt, zwingt oft zu einer Erweiterung der Untersuchung des ausgefällten Niederschlages und vor allem zu einer Beschäftigung mit den Ausfällungsbedingungen und den übrigen Operationen, die zu einem sauberen, von Nichtasphaltstoffen möglichst freien Fällungsprodukt führen. Hiermit sollen sich die nachfolgenden Ausführungen beschäftigen.

A. Erweiterung der Asphaltbestimmungsmethodik nach DIN 51 557 E

Die Übertragung der gemäß DIN-Entwurf nur für Mineralöle ohne Zusätze vorgesehenen Arbeitsweise auf gewisse, thermisch beanspruchte bzw. von Natur stark asphaltöse Braunkohlenteere führte im hiesigen Laboratorium oftmals zu sehr unbefriedigenden Ergebnissen, die darauf zurückzuführen waren, daß Punkt 1 der Šimekschen Ansprüche an eine gute Asphaltbestimmungsmethode, nämlich die saubere Abscheidung in flockiger, pulveriger Form nicht zu erzielen war. Die zähen, kaum von den Glaswandungen zu entfernenden Asphaltharze waren besonders klebrig und festhaftend, wenn versucht wurde, durch Temperaturerhöhung eine bessere Verteilung des Teeres vor bzw. während der Asphaltausfällung herbeizuführen. Zur Verbesserung des Verteilungszustandes sind sehr zahlreiche Versuche unternommen worden, ohne daß ein Erfolg, vor allem in Richtung einer schnelleren Abscheidung des Asphaltes zu verzeichnen war. Eine Arbeitsrichtung, die sich schließlich als erfolgversprechend erwies, ging von der Tatsache aus, daß an und für sich asphaltfreie, insbesondere naphtenbasische Erdölschmieröle ein gutes Asphaltfällungsvermögen für die Teerasphalte aufweisen, eine Tatsache.

die vor allem bei der gemischten Verarbeitung von Teeren und Erdölprodukten von großer technologischer Bedeutung ist. Diese Erscheinung läßt sich zu einer Vorfällung der Teerasphaltstoffe sehr gut heranziehen, wobei es unter gewissen Bedingungen gelingt, eine flockige, nicht oder kaum klebende Form des Asphaltniederschlages zu gewinnen. Die quantitative Ausfällung durch Verdünnen mit Normalbenzin, n-Hexan oder einem anderen gebräuchlichen Fällungsmittel bietet dann keinerlei Schwierigkeiten.

Die Vorteile dieser Vorfällung mit einem Erdölschmieröl lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

a) Asphaltfreie Erdölschmieröle sind billig und wohl in jedem größeren Betriebe greifbar. Zwischen den einzelnen Sorten (Eismaschinen-, Kompressoren-, Motoren- und Zylinderöl) sind größere Unterschiede nicht beobachtet worden.

b) Die gute Lösefähigkeit und das Vermögen des Inlösunghaltens der nichtasphaltischen Teerinhaltsstoffe, z. B. höhermolekularer Paraffine, Phenole usw. kommt der sauberen und großoberflächigen Abscheidung des Asphaltniederschlages sehr zu statten, so daß eine leichte und schnelle Extrahierbarkeit gewährleistet ist.

c) Die Schmierölvorfällung kommt den Veränderungen des Dispersionsmilieus im Verlaufe der Hydrierung nahe. Auch hier ist durch die Wasserstoffeinwirkung ein Rückgang in der Konzentration an polaren Asphaltlösungsvermittlern gegeben, der schließlich zur Asphaltausfällung führen muß, wenn die Geschwindigkeit des hydrierenden Asphaltabbaues zu gering ist. Auf die Auswirkungen wird später noch eingegangen.

d) Die verhältnismäßig saubere Abscheidung ermöglicht eine weitere Untersuchung der Asphaltstoffe und läßt auf diese Weise gewisse Vorstellungen über Bildung und Aufbau des Teerasphaltes entstehen, die dazu beitragen dürften, die Verarbeitung unter optimalen Bedingungen vorzunehmen, gegebenenfalls unter vorhergehender Asphaltabscheidung.

e) Durch Anwendung von Schmieröl ist es ferner möglich, das engbegrenzte Lösevermögen einheitlicher Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan für Nichtasphalte günstig zu ergänzen, so daß diese ebenso wie andere isoparaffinische Benzinschnitte z. B. aus Alkylatbenzin in der gleichen Weise zur Anwendung gelangen können wie das Normalbenzin.

B. Untersuchungen über weitere Einflußfaktoren auf die Genauigkeit der Asphaltbestimmung

Prochazka u. Masinová[9] erkannten bereits die Wichtigkeit der Fällungsform des Asphaltes für dessen schnelle und genaue Bestimmung. Sie führten die Verteilung des zu fällenden Materials auf Watte durch

und konnten so gewisse Fortschritte im Hinblick auf eine brauchbare Schnellmethode herbeiführen. Die Schmierölvorfällung arbeitet ohne einen festen Hilfsstoff und ermöglicht eine sehr feinkörnige bzw. feinflockige Abscheidung mit großer Oberfläche und daher guter Extrahierbarkeit. Um jedoch zu reproduzierbaren Werten zu gelangen, war es nötig, nicht nur den Fällungsvorgang einer besonderen Betrachtung zu unterziehen, sondern auch die übrigen Operationen bis zur Auswaage des Asphalts kritisch zu prüfen und reproduzierbar zu gestalten. Hier waren Fehlermöglichkeiten im gleichen Umfange gegeben wie bei der Fällung selbst. Auf die besonderen Maßnahmen, die hinsichtlich der Temperaturen beim Fällungsvorgang eingehalten werden müssen, wird im praktischen Teil noch ausführlich eingegangen.

Die Filtration des gefällten Asphaltes wird durch das Kriechvermögen der organischen Flüssigkeiten sehr erschwert. Das Bestreben, Fällung und Filtration bzw. anschließende Extraktion in einem Gefäß auszuführen, zeitigte bisher keinen Erfolg. Man hatte an den Fällungskolben seitlich ein Rohr mit Glasfritte angesetzt, über das die Flüssigkeit abgesaugt werden sollte. Die Fritte wurde aber durch den feinen Niederschlag sehr schnell verstopft und ließ dann keine Flüssigkeit mehr durch. Die DIN-Arbeitsweise mit zwei übereinander angeordneten Trichtern und Papierfiltern mußte beibehalten werden, ebenso die 1. Extraktion mit dem Fällungsmittel im Gräfe-Apparat.

Die bekannte Schwerlöslichkeit mancher Teerasphalte in Benzol veranlaßte die Verwendung des, auch von Prochazka[9] bereits angegebenen Lösungsmittelgemisches Benzol-Methanol (4:1) zur Herunterlösung des Asphaltes.Das Lösungsmittel hat noch den Vorteil einer schnelleren Verdampfbarkeit. Von besonderer Wichtigkeit ist die Art der Entfernung der letzten Lösungsmittelreste, da der Teerasphalt sehr leicht thermischen Veränderungen unterliegt, die zum Unlöslichwerden des Abdampfrückstandes in dem vorerwähnten Lösungsmittelgemisch führen. Diese Zersetzungsneigung läßt es zweckmäßig erscheinen, die Trocknungstemperaturen nicht über 120° C ansteigen zu lassen, gegebenenfalls durch zeitweises Einblasen von Luft die letzten Lösungsmitteldämpfe zu entfernen.

Zwecks Abkürzung der Bestimmungsdauer wird angestrebt, das Auflösen des Asphaltes zu umgehen und diesen nach der Extraktion mit dem Fällungsmittel und Trocknung direkt zur Auswaage zu bringen. Ein Hindernis bildet hier die Filtration mit Filterpapier, da dessen Gewichtskonstanz im getrockneten Zustande sehr zu wünschen läßt. An dem Problem der zweckmäßigsten Filtration wird noch gearbeitet. Die bei den Teeren sowieso durchgeführte Staubbestimmung in Form des Benzol- bzw. Benzol-Methanol-Unlöslichen kann dann zur Ermittlung des tatsächlichen Asphaltgehaltes ohne weiteres herangezogen werden.

C. Betrachtungen über Teerasphalte

Das eigenartige Verhalten der Teerasphalte, ihre Elementarzusammensetzung und die gute Löslichkeit in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Methanol, Aceton usw. sowie die verhältnismäßig leichte Polymerisierbarkeit durch Wärmeeinflüsse machen es wahrscheinlich, daß es sich hierbei zum überwiegenden Teil um Produkte mit Phenolcharakter handelt, etwa von der Art der Huminsäuren im Sinne von Eller u. Koch[3] bzw. Flaig u. Mitarb.[4]. Dies dürfte vor allem für die Lausitzer Teere zutreffen, die stark xylithhaltiger Kohle entstammen und sich durch einen verhältnismäßig hohen Teerasphaltspiegel auszeichnen. Hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit in der Hydrierung hat man nicht unberechtigte Bedenken. Der hohe Prozentsatz an thermolabilen Inhaltsstoffen setzt eine gute Kontaktaktivität voraus, damit die Hydrierungsgeschwindigkeit größer gehalten werden kann als die Polymerisationsgeschwindigkeit. Im umgekehrten Falle kommt es nicht zu dem erwünschten Abbau, sondern zum Aufbau von Polymerprodukten, wobei die phenolischen Gruppen ähnlich wie bei einem Phenolharz vernetzend wirken dürften.

Diese Reaktion kann als Ausgangspunkt für die Bildung des in der Hydrierung sehr unerwünschten Kaviars oder auch der wegen ihrer Schwerlöslichkeit und Stabilität gegenüber einer Hydrierung wenig beliebten kondensierten Aromatensysteme vom Typ des Coronens angesehen werden. In einem kürzlich von Boente[1] veröffentlichten Beitrag zur Chemie des Coronens sind dessen Beziehungen zu den Hydrierasphalten und die Bildungsmechanismen im Hydrierprozeß diskutiert worden. Die Synthese der hochkondensierten Ringsysteme aus einfachen Aromaten während des Hydrierprozesses ohne Zuhilfenahme von reaktionsfreudigen, funktionellen Gruppen, wie sie in den Teerasphalten vorhanden sind, leuchtet nicht ohne weiteres ein, da derartige Aromaten immer zugegen sind, eine starke Coronen- bzw. Kaviarbildung aber nur unter besonderen Bedingungen auftritt, wobei Fahrweise und Zusammensetzung des Einsatzproduktes eine große Rolle spielen.

Das tiefere Eindringen in den Reaktionsmechanismus der Umwandlung der Teerasphalte unter Hydrierbedingungen setzt die Möglichkeit der analytischen Trennung dieser Asphalte in chemisch definierte Komponenten voraus. Einen Arbeitsgang hierzu beschreibt G. O'Donnel[2]. Die unter Anwendung neuartiger, äußerst schonender physikalisch-chemischer Trennverfahren arbeitende Methode ermöglicht die sehr wichtige Trennung der kondensierten Aromaten von den eigentlichen Asphalten und wurde in ähnlicher Form bereits anderweitig zur Kennzeichnung von Hydrierasphalten herangezogen. Wanless, Eby u. Rehner jr.[11] geben Arbeitsmöglichkeiten an, um mehrkernige aromatische Verbindungen

in hochsiedenden Erdölprodukten charakterisieren zu können. Die beschriebenen Methoden erscheinen jedoch zu aufwändig und zeitraubend, als daß sie zur Überwachung von Hydrieranlagen eingesetzt werden könnten. Als ergänzende Prüfung des thermischen Verhaltens der abgeschiedenen und quantitativ erfaßten Teerasphalte wird die rasch durchzuführende Schmelzpunktsbestimmung mit einem Schmelzpunktsmikroskop empfohlen, die nicht nur die thermischen Umwandlungen erkennen läßt, sondern auch über die Reinheit des abgeschiedenen Asphalts qualitative Auskunft zu geben vermag. Die Anwendung der Koflerschen Mikromethoden[7] eröffnet dem Problem der Asphaltanalytik und dem Studium der Morphologie der Asphaltniederschläge neue Perspektiven.

Praktischer Teil

Arbeitsvorschrift

Nach umfangreichen Versuchen hat sich folgender Arbeitsgang für die Teerasphaltbestimmung mit n-Hexan als zweckmäßig herausgestellt. Etwa 5—10 ml eines asphaltfreien Erdölschmieröles werden mit kleinen Meßgefäßen, die randvoll das vorgesehene Volumen fassen, abgemessen und in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen entleert. Nach Erwärmen des Öles in einem Wasserbad von etwa 50° C und Verteilung im Kolben wird der gerade zum Schmelzen gebrachte Teer, welcher nicht über 60° C erwärmt werden sollte, in das warme Schmieröl tropfenweise eingebracht und durch Schütteln darin dispergiert und coaguliert. Es ist darauf zu achten, daß die entstehende Fällung feinflockig anfällt und sich nicht als klebender Belag an der Glaswandung festsetzt. Das tritt besonders dann ein, wenn die Öltemperatur über dem Schmelzpunkt der ausfallenden Asphaltstoffe liegt. Die Teermenge kann durch Wägung des Erlenmeyer-Kolbens vor und nach der Teerzugabe oder durch Differenzwägung des Teeraufschmelzgefäßes festgestellt werden. Die Einwaage ist je nach dem zu erwartenden Asphaltgehalt zwischen 0,5 und 1,5 g zu wählen.

Durch Zugabe von 100—200 ml n-Hexan wird die Ausfällung vervollständigt, kräftig geschüttelt und unter öfterem Umschwenken etwa 1 Std im Dunkeln stehengelassen. Die Filtration erfolgt nach DIN 51557 E mit zwei übereinander angeordneten Trichtern und mitteldichten Weißbandrundfiltern, die sich im allgemeinen als ausreichend erwiesen haben. Zum Herausholen von Asphaltresten aus dem Kolben kann man sich eines Gummiwischers oder des DIN-Verfahrens (Herauslösen mit Benzol und Zugabe zum Benzolextrakt) bedienen.

Bei der nachfolgenden Extraktion der beiden Filter mit n-Hexan muß berücksichtigt werden, daß Teerasphalte darin bei Siedetemperatur nicht ganz unlöslich sind und daß in Anbetracht der günstigen Oberflächenentwicklung des Niederschlages zur Entfernung von mitgerissenen Nichtasphaltstoffen eine kurze Extraktionszeit von $^1/_2$ bis höchstens 1 Std genügt. Nach Wechseln des Kolbens mit dem Extraktionsmittel, und etwaiger kurzer Zwischentrocknung, wird mit Benzol-Methanol (4:1) der Asphalt vom Filter abgelöst, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand vorsichtig bei Temperaturen von nicht über 120° C unter zeitweisem Ausblasen des Kolbens im Trockenschrank getrocknet und ausgewogen.

Der getrocknete Teerasphalt muß in Benzol-Methanol wieder vollständig löslich sein, andernfalls waren die Trocknungstemperaturen zu hoch. Eine Prüfung auf n-hexanlösliche Anteile dürfte sich im allgemeinen erübrigen.

Erläuterungen

Die Methode der Vorfällung von Asphalten mit Erdölschmierölen geht davon aus, daß derartige Schmieröle nur ein begrenztes Asphaltlösevermögen besitzen, dieses bei Zugabe von Normalbenzin bzw. n-Hexan praktisch völlig verlieren, so daß eine quantitative Erfassung möglich ist. Gleichzeitig wird die Struktur des ausfallenden Niederschlages durch eine, gegenüber der direkten Benzinfällung verzögerte Fällgeschwindigkeit und ein selektives Lösevermögen des Schmieröles für die Nichtasphaltstoffe (Paraffine, Phenole usw.) so günstig beeinflußt, daß die Trennung verhältnismäßig leicht vonstatten geht. Um das Lösevermögen des Schmieröles gegenüber dem Teerasphalt nicht in Erscheinung treten zu lassen, wurde dasselbe Mengenverhältnis zum Fällungsmittel gewählt, das nach DIN bei Mineralölen vorgeschrieben ist (etwa 5—10 ml/100 bis 200 ml). Die Vorfällung sollte sich im allgemeinen auf Substanzen beschränken, bei denen das normale DIN-Verfahren der direkten Asphaltfällung Schwierigkeiten bei der Erzielung flockiger, nicht klebender Niederschläge bereitet. Erdölschmieröl besitzt infolge seines Naphthengehaltes und seiner übrigen Inhaltsstoffe einen beachtlichen Einfluß auf das Inlösunghalten der Nichtasphalte im Fällungsmittel insbesondere bei einheitlichen Kohlenwasserstoffen, z. B. n-Hexan, mit verhältnismäßig engem Lösefähigkeitsbereich. Dies ist im Hinblick auf den allgemein gewünschten Übergang vom komplex zusammengesetzten Normalbenzin zum einheitlichen n-Hexan von Wichtigkeit. Die in der Literatur immer wieder festgestellte Tatsache, daß individuelle Kohlenwasserstoffe höhere Asphaltgehalte erzielen lassen als Normalbenzin, dürfte auf diesen Umstand des engbegrenzten Lösungsvermögens für die Asphaltbegleitstoffe bei einheitlich zusammengesetztem Fällungsmittel zurückzuführen sein.

Prüffehler

Auf Wiederholstreubereich und zulässige Toleranz wird noch einzugehen sein. Die vielen Einflußfaktoren auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Asphaltbestimmung erfordern noch deren sehr intensives Studium etwa im Sinne der von H. Kaiser u. H. Specker[6] für Kennzeichnung, Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren aufgestellten Punkte. Von dem Versuch einer derartigen Auswertung des bisherigen experimentellen Materials mußte aus äußeren Gründen Abstand genommen werden.

Versuche mit verschiedenen Schmierölen und Fällungsmitteln

Es wurden angewandt: 1. an Schmierölen:

a) Eismaschinenöl, mit einer Viscosität von etwa 4° E bei 50° C, asphaltfrei
b) Kompressorenöl, mit einer Viscosität von etwa 12° E bei 50° C, asphaltfrei
c) Zylinderöl, mit einer Viscosität von etwa 180° E bei 50° C, asphaltfrei

2. an Fällungsmitteln:

d) isoparaffinisches Alkylatbenzin, Siedebereich 65—95° C bzw. 50—100° C
e) n-Hexan d_{20} 0,660, Siedebereich 67—70° C
f) Isooctan d_{20} 0,692, Siedebereich 98—100° C

3. an asphalthaltigen Materialien:

g) 2 mitteldeutsche Braunkohlenschwelteere I und II
h) 2 Lausitzer Braunkohlenteere I und II
i) 1 Braunkohlengeneratorteer
k) 1 Generatorteeröl
l) 1 Entschlammungsöl der Braunkohlenteerhochdruckhydrierung.

Bei den anfänglichen Versuchen war die Methodik von der S. 198 gegebenen Arbeitsvorschrift noch etwas abweichend und die Ergebnisse waren stärker streuend. Die Tab. 1—4 geben die Resultate der Asphaltbestimmung mit den verschiedenen

Tabelle 1. *Asphaltbestimmung bei verschiedener Teereinwaage mit Alkylatbenzin d) und Kompressorenöl b) mit einstündiger Absitzzeit*

Schwelteer g) I		Lausitzer Teer h) I		Generatorteer i)	
Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %
532,5	3,12	347,3	8,09	322,5	9,12
1043,7	2,94	530,5	8,95	539,4	9,24
1608,9	2,98	553,9	8,28	718,0	9,54
1873,5	2,72	690,7	8,61	927,6	8,93
2017,8	3,08	763,0	8,18	987,5	9,27
2121,6	3,02	1090,4	8,46	1017,0	9,97
		2060,8	9,17	1027,4	9,74

Tabelle 2. *Asphaltbestimmung mit Alkylatbenzin d) und Eismaschinenöl a) bzw. Zylinderöl* c) bei einstündiger Absitzzeit*

Schwelteer g) I		Lausitzer Teer h) I		Generatorteer i)		Teeröl k)	
Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %
1944,6	3,18	424,4	8,75	609,4	11,56		
2013,6	3,13	531,0	8,78	800,1	10,55		
1796,7*	2,81	415,2*	9,44	784,5*	11,72	542,2*	2,39
1993,6*	2,78	578,2*	9,17	836,4*	11,87	2002,9*	2,44
						2244,9*	2,57

Tabelle 3. *Asphaltbestimmung mit Isooctan f) und Kompressorenöl b) bei einstündiger Absitzzeit*

Schwelteer g) I		Lausitzer Teer h) I		Generatorteer i)	
Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %
1906,8	2,30	461,7	7,19	926,0	9,43
2063,8	2,15	508,3	7,83	1073,8	8,87

Schmierölen und Fällungsmitteln bei nur einstündiger Absitzzeit nach der Fällung wieder. Die Konstanz der Werte ist nicht immer ganz befriedigend. Insbesondere bei Isooctan erscheinen merklich zu niedrige Ergebnisse. Dies ließ vermuten, daß die hohen Extraktionstemperaturen bei diesem Fällungsmittel zu Asphaltverlusten

Tabelle 4. *Asphaltbestimmung mit n-Hexan e) und Kompressorenöl b) bei einstündiger Absitzzeit*

Schwelteer g) II		Lausitzer Teer h) II	
Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %
612,7	3,28	343,9	8,52
699,2	3,26	475,6	8,29
920,1	2,98	789,4	8,38
970,1	3,10	895,0	8,16
1085,1	3,08	898,5	8,18
1153,9	2,93	917,7	8,01
1263,0	2,78	931,4	8,03
		956,2	8,25
		1013,9	8,02

Tabelle 5. *Asphaltbestimmung in Abhängigkeit von der Absitzzeit mit Alkylatbenzin d) und Kompressorenöl b)*

Absitzzeit Std	Schwelteer g) I		Lausitzer Teer h) I		Generatorteer i)	
	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %	Einwaage mg	Asphalt %
1	1873,5	2,72	530,5	8,95	927,6	8,93
1	2017,8	3,08	551,1	8,96	987,5	9,27
1	2097,6	2,83	612,2	8,90	1017,0	9,97
1	2121,6	3,02	690,7	8,61	1027,4	9,74
24	1938,2	3,48	455,2	7,71	927,6	8,93
24	1969,6	3,54	508,4	7,73	942,4	8,34
48	2015,2	3,44	525,2	7,92	1009,7	8,62
48	2127,0	3,44	657,4	8,33	1105,0	9,18

Tabelle 6. *Asphaltlöslichkeit im Fällungsmittel*

Lausitzer Teerasphalt wird nach Vorfällung mit Kompressoröl b) und Fällung mit Alkylatbenzin d) stufenweise mit dem Fällungsmittel bzw. Isooctan extrahiert und die Extrakte werden nach jeweils 10 min Extraktion durch Abdampfen bestimmt

Stufe	Alkylatbenzinextrakt mg	Isooctanextrakt mg
1	17,1	16,7
2	3,2	3,3
3	2,0	1,8
4	1,8	1,2
5	1,2	2,5
6	0,5	1,0
Gesamt	25,8	26,5

führen. Aus diesem Grunde wurde vergleichsweise eine Stufenextraktion durchgeführt, deren Ergebnis in Tab. 6 (S. 201) verzeichnet ist. Eine wesentlich stärkere Lösewirkung ist hier allerdings beim Isooctan kaum zu erkennen. Tab. 5 (S. 201) bringt die Abhängigkeit der Asphaltwerte von der Absitzzeit. Ein deutlicher Einfluß in Richtung einer Erhöhung der Werte mit der Zeit ist höchstens beim Schwelteer erkennbar.

Tabelle 7. *Kennzeichnung von Asphalten*

Elementaranalyse	Lausitzer Teerasphalt		Entschlammungsasphalt
C %	75,60	74,30	91,90
H %	6,67	7,45	5,28
S %	17,33	0,72	0,96
O + N %		16,26	1,16
Asche %	0,40	1,27	0,70
Schmelzpunkt °C*	70—80°		160—170°

* Schmelzpunktsmikroskop Boetius.

Die in Tab. 7 dargestellten Werte lassen den großen Unterschied in der Zusammensetzung und dem Verhalten der aus Teeren bzw. Hydrierprodukten abgeschiedenen Asphaltstoffe erkennen. In dem einen Falle handelt es sich offenbar um sehr sauerstoffhaltige, huminsäureähnliche Verbindungen von niedrigem Schmelzpunkt und großer Zersetzlichkeit, während beim Entschlammungsasphalt hochkondensierte aromatische Ringsysteme mit hohem Schmelzpunkt und geringer Löslichkeit vorherrschen. Eine umfangreiche Untersuchung dieses Entschlammungsasphaltes ist vorgesehen.

Zusammenfassung

Das Studium der Fällungsbedingungen für Asphalte aus Teeren und Hydrierprodukten hat zur Entwicklung einer Bestimmungsmethodik mit Vorfällung des Asphaltes durch Erdölschmieröle geführt. Die Verwendung des Schmieröles ermöglicht die Abscheidung der Asphaltstoffe in einer für die nachfolgende Extraktion sehr günstigen, großoberflächigen, pulvrigen Form, wenn man dafür sorgt, daß ein Schmelzen oder Klebrigwerden durch zu hohe Temperaturen beim Fällungsvorgang vermieden wird. Die Dispergierung des zu fällenden Produktes wird durch die gute Lösefähigkeit des Erdölschmieröles für die Nichtasphaltstoffe sehr gefördert und ermöglicht eine gute Verteilung. Auf die Zusammensetzung der Teer- bzw. Entschlammungsasphalte wird näher eingegangen und ihre Bedeutung für die Weiterverarbeitung kurz gestreift.

Herrn Friedrich Ganteför und Fräulein Reiher sei an dieser Stelle für die umfangreiche Mitarbeit bei der praktischen Durchführung der Versuche herzlichst gedankt.

Literatur

[1] Boente, L.: Brennstoff-Chem. **36**, 210 (1955). — [2] O'Donnel, G.: Analyt. Chemistry **23**, 894 (1951). — [3] Eller, W., u. K. Koch: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1469 (1920). — [4] Flaig, W., T. Ploetz u. H. Biergans: Liebigs Ann. Chem. **597**, 196

(1955). — [5] Heinze, R. E., u. E. H. Goebel: Erdöl u. Kohle 2, 397 (1949). — [6] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. 149, 46 (1956). — [7] Kofler, L., u. A. Kofler: Thermo-Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Verlag Chemie 1954. — [8] Moos, I.: Erdöl u. Kohle 2, 345 (1949). — [9] Prochazka, I., u. I. Masinová: Paliva (Brennstoffe) 33, 241 (1953). — [10] Šimek, B. G.: Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1, 111 (1931/33). — [11] Wanless, G. G., L. T. Eby and I. Rehner jr.: Analyt. Chemistry 23, 563 (1951).

Dr. Ing. Rudolf Tannenberger, Großdeuben b. Leipzig, Weststr. 44

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Polarographische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Chlorit*

Von

E. Werner und N. Konopik

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. Juni 1956)

Nachweis und Bestimmung von Chlorit in Gegenwart von Chlorat und Hypochlorit erfolgen üblicherweise jodometrisch bzw. auch bromatometrisch[1, 2, 3, 5, 13]. Diese Methoden sind aber unbefriedigend, einerseits, weil die Arbeitsbedingungen sehr genau eingehalten werden müssen, andererseits, weil die erzielte Genauigkeit trotz dieser Maßnahmen sehr gering ist. Wie unsere Untersuchungen über das Verhalten von Chlorit an der Hg-Tropfelektrode[8–11] ergeben, eignet sich jedoch die polarographische Methode vorzüglich zum spezifischen Nachweis wie zur selektiven quantitativen Bestimmung des Chlorit-Ions neben Chlor anderer Wertigkeitsstufen, worauf zwar bereits mehrfach hingewiesen worden ist[8, 9, 10, 12], worüber aber erst im folgenden eingehender berichtet wird.

Experimentelles

Die zur polarographischen Untersuchung bestimmten Lösungen wurden vor jeder Aufnahme frisch zusammengemischt und gelöster Luftsauerstoff mittels Stickstoffs (im Alkalischen auch durch Na_2SO_3) vertrieben. Die Hypochloritstammlösung wurde durch Einleiten von Chlor unter Eiskühlung in Natronlauge gewonnen und ihr Gehalt durch jodometrische Titration bestimmt, wobei sich in essigsaurer wie in schwefelsaurer Lösung gleiche Werte ergaben. Zur Herstellung von $LaCl_3$ wurde reinstes La_2O_3** zunächst mehrmals mit Salzsäure und hierauf mit Wasser

* Herrn Prof. Dr. A. Kurtenacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Für die freundliche Überlassung von reinstem La_2O_3 sind wir den Treibacher Chemischen Werken sehr zu Dank verpflichtet.

eingedampft. Die verschiedenen $LaCl_3$-Grundlösungen wurden — so wie alle übrigen Grundlösungen — durch Verdünnen einer nahezu gesättigten Stammlösung, deren Konzentration durch Titration mit Komplexon III[4] ermittelt worden war, erhalten. NaCl-, $NaClO_3$-, $MgCl_2$-, $CaCl_2$- und $BaCl_2$-Stammlösungen wurden durch Einwaage von p. a.-Präparaten hergestellt. Über die verwendeten Chlorit- und NaOH-Lösungen sowie über die verwendete Apparatur wurde bereits früher berichtet[11]. Alle im Text und in den Abbildungen angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode.

Qualitativer Nachweis

Das polarographische Verhalten von Chlorit in alkalischem Medium ist überaus charakteristisch und kann daher mit Vorteil zum qualitativen Nachweis herangezogen werden. In Lösungen, deren p_H-Wert größer als

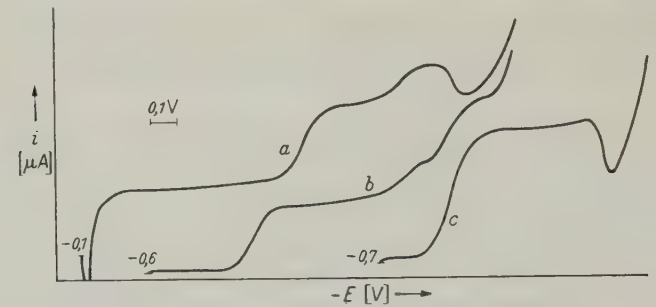


Abb. 1. Chloritstufen in alkalischem Medium. a) 1,13 n NaOH; 0,412 mmol NaOCl; 0,713 mmol $NaClO_3$. b) 3,97 n NaOH; 0,05 m Na_2SO_3; 1,92 mmol $NaClO_3$. c) 0,41 n NaOH; 0,83 n NaCl; 0,05 m Na_2SO_3; 2,65 mmol $NaClO_3$. Die Kurven wurden bei verschiedenen Galvanometerempfindlichkeiten aufgenommen

10 ist, sind 2 Wellen zu beobachten[11]: Eine *Vorwelle* bei Potentialen von —0,7 bis —1,0 V, deren Halbstufenpotential mit steigendem p_H-Wert negativer wird und deren Stufenhöhe zunächst nur wenig, bei p_H 14 aber sprunghaft zunimmt. Dieser Vorwelle folgt bei Leitsalzkonzentrationen < 2 n ein sehr charakteristisches Minimum, das bei etwa —1,55 V liegt. Die *Hauptwelle* tritt erst bei einer Konzentration des Grundelektrolyten von 1,3 n auf ($E_{1/2}$ etwa —1,9 V), verschiebt sich mit wachsender Leitsalzkonzentration stark zu weniger negativen Potentialen und spaltet häufig — in Abhängigkeit von der Leitsalz- wie von der Chloritkonzentration — in 2 mehr oder weniger diskrete Wellen auf.

Auf Grund des eben beschriebenen Verhaltens *kann Chlorit leicht neben Chlorid, Chlorat, Perchlorat und Hypochlorit identifiziert werden*, da die ersten drei Ionen an der Hg-Tropfelektrode nicht reduzierbar sind, während die Hypochloritwelle[6, 7, 14] (vgl. auch Abb. 1a) bereits bei 0,0 V liegt. Der Nachweis kann entweder durch Aufnahme der Strom-Spannungskurven bei Leitsalzkonzentrationen > 2 n und einem $p_H > 14$ vorgenommen werden (Abb. 1b) oder mittels der Vorwelle und ihres charakteristischen Minimums bei Leitsalzkonzentrationen $< 1{,}5$ n

(Abb. 1c). Im ersten Fall erhält man die Vorwelle mit der nachfolgenden Hauptstufe (meist aufgespalten) etwa in der aus Abb. 1b ersichtlichen Form. Im zweiten Fall ist zu beachten, daß einerseits die Höhe der Vorwelle bei p_H 14 sprunghaft ansteigt — der Nachweis bei höheren p_H-Werten also empfindlicher wird — und daß andererseits die Hauptwelle bereits bei Leitsalzkonzentrationen von 1,3 n auftritt. Man arbeitet daher am besten knapp oberhalb p_H 14, wobei man allerdings häufig Kurven der in Abb. 1a wiedergegebenen Form erhält, in denen das Minimum durch den Beginn des Stromanstieges der Hauptwelle bereits verkleinert ist. Ferner kann man auch durch schrittweises Verdünnen allmählich von Kurventyp 1b zu Kurventyp 1c übergehen.

Folgende Vorschrift hat sich bei einer großen Anzahl von Analysen bewährt: 10 ml Probelösung, 0,01—10 mmol an $NaClO_2$, werden mit 10 ml 2,5 m Natronlauge und 2 ml einer frisch bereiteten 0,6 m Na_2SO_3-Lösung versetzt (bei Anwesenheit von Hypochlorit wird mit Stickstoff entlüftet) und unmittelbar anschließend polarographiert. Auf diese Weise konnten z. B. noch 0,05 mmol Chlorit in Anwesenheit von 1 m NaCl, $NaClO_3$ oder $NaClO_4$ nachgewiesen werden.

Quantitative Bestimmung

Die in *alkalischem* Medium gefundenen *Einzel*stufen sind nicht konzentrationsproportional[11] und eignen sich daher nicht zur quantitativen Bestimmung. Die *Gesamt*stufenhöhe steigt zwar linear mit der Chloritkonzentration an, doch ist sie besonders wegen der negativen Potentiallage der Hauptwelle nur schwer auszumessen. Aus diesem Grunde wurde das *polarographische Verhalten des Chlorit-Ions in neutralen Grundelektrolyten* eingehender untersucht.

Das polarographische Verhalten von Chlorit in Grundlösungen mit einwertigem Kation

In neutralen Grundlösungen ist nur eine Stufe, die der Hauptwelle in alkalischem Medium entspricht, vorhanden. Sie erscheint in NaCl- bzw. $NaClO_3$-haltigen Lösungen erst bei Leitsalzkonzentrationen $> 0{,}9$ n und

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Chloritwelle (c_{NaClO_2} = 2,60 mmol) in NaCl** von der Na^+-Konzentration*

c_{Na^+} (n)	log c_{Na^+}	h (mm)	$-E^1/_2$ (V)
4,26	0,629	6400	1,604
2,60	0,415	6800*	1,699*
1,77	0,248	6000	1,769
0,93	0,969—1	5400	1,874

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2—4 Aufnahmen.

** Eine Versuchsreihe in $NaClO_3$ ergab innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte.

verschiebt sich mit steigendem Gehalt der Lösung an Grundelektrolyt zu positiveren Potentialen. Aus den Werten von Tab. 1 (S. 205) ergibt sich für die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Na^+-Konzentration folgende Beziehung:

$$E_{1/2}\,(\mathrm{mV}) = -390 \cdot \log c_{Na^+} + \text{const.}$$

Die Stufenhöhe, die sich nur wenig mit der Leitsalzkonzentration ändert, durchläuft in 2,6 n Lösung ein flaches Maximum.

Aus Tab. 2 ist die Abhängigkeit der Stufe von der Chloritkonzentration in 2,5 n $NaClO_3$ zu ersehen. Das Halbstufenpotential wird, ähnlich wie in alkalischer Lösung, mit zunehmender Chloritkonzentration negativer.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 2,5 n $NaClO_3$-Lösung*

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
12,94	46200	1,803
10,70	39500	1,730
6,45	28100	1,718
5,31	21600	1,719
3,22	11250	1,713
2,04	7000	1,683
1,27	4200	1,653
0,629	2000	1,654
0,313	900*	1,633*
0,154	500*	1,623*
0,075	240*	1,631*

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2—4 Aufnahmen.

Tabelle 3. *Chloritwellen (c_{NaClO_2} = 2,56 mmol) in NH_3/NH_4Cl-Pufferlösung verschiedener Konzentration*

Grundlösung	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
3,8 n NH_4Cl; 3,8 n NH_3	10800	1,47
1,88 n NH_4Cl; 1,88 n NH_3	12650	1,53
0,94 n NH_4Cl; 0,94 n NH_3	11700*	1,56*
0,46 n NH_4Cl; 0,46 n NH_3	12400	1,62
0,23 n NH_4Cl; 0,23 n NH_3	11800*	1,69*

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 oder 3 Aufnahmen.

Die Stufenhöhe steigt von 0,07—3,2 mmol, also über 1½ Zehnerpotenzen, linear mit der Konzentration an. Die der Tabelle zugrunde liegenden Einzelwerte weisen jedoch Schwankungen bis zu 20% auf; außerdem tritt bei Chloritkonzentrationen $> 3{,}2$ mmol ein Maximum auf, wodurch das Auswerten der Stufenhöhe erschwert wird. Da sich dadurch geringe

Abweichungen von der Linearität ergeben, ist die Chloritstufe in NaCl bzw. $NaClO_3$ nur bedingt für die quantitative Bestimmung geeignet.

In *ammoniakalischen, ammoniumsalzhaltigen Grundelektrolyten* wird Chlorit bei positiveren Potentialen als in Na^+-haltigen Grundlösungen reduziert. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ändert sich die Größe des Reduktionsstromes nur wenig mit der Leitsalzkonzentration. Eine analytische Verwendung dieser Wellen ist jedoch nicht empfehlenswert, da sie nur schlecht reproduzierbar sind und ihre Auswertung — besonders in verdünnteren Grundlösungen als 1,8 n NH_3/1,8 n NH_4Cl — durch ein Maximum erschwert wird.

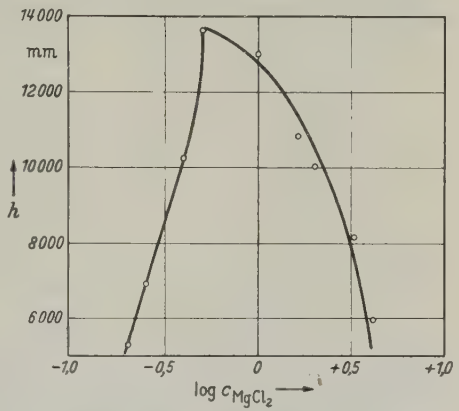


Abb. 2. Stufenhöhe der Chloritwelle (c_{NaClO_2} = 2,79 mmol) in $MgCl_2$ in Abhängigkeit vom Logarithmus der in Molen ausgedrückten $MgCl_2$-Konzentration

Das polarographische Verhalten von Chlorit in Grundlösungen mit zweiwertigem Kation

Das Halbstufenpotential der neutralen Chloritwelle verschiebt sich mit zunehmender Na^+-Konzentration der Grundlösung sehr stark zu positiveren Potentialen (s. S. 206). In Anwesenheit mehrwertiger Kationen anstelle von Na^+ waren daher noch positivere Potentiale und damit auch eine leichtere Auswertbarkeit der Stufen zu erwarten.

a) *$MgCl_2$ als Grundelektrolyt.* Tatsächlich wurde in $MgCl_2$ als Grundelektrolyt eine verhältnismäßig positiv liegende, gut ausgebildete und gut reproduzierbare Stufe gefunden. Sie liegt bei einer Mg^{2+}-Konzentration

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Chloritwelle (c_{NaClO_2} = 2,79 mmol) in $MgCl_2$ von der Mg^{2+}-Konzentration*

c_{MgCl_2} (m)	log c_{MgCl_2}	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
4,09	0,612	5925	1,191
3,28	0,515	8100*	1,325*
2,05	0,312	10000*	1,435*
1,64	0,214	10775	1,483
1,02	0,009	13000*	1,569*
0,512	0,709—1	13600	1,681
0,409	0,612—1	10250	1,589
0,256	0,408—1	6900	1,53
0,204	0,309—1	5300	1,540

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2—4 Aufnahmen.

von etwa 4 m etwas positiver als —1,2 V und verschiebt sich, wie aus Tab. 4 (S. 207) ersichtlich ist, mit fallender Leitsalzkonzentration zu negativeren Werten. Die Stufenhöhe (vgl. auch Abb. 2) nimmt hierbei zunächst stark, dann aber immer weniger zu und erreicht in 0,5 m Lösungen ein Maximum. Bei noch niedrigerer Leitsalzkonzentration wird das Halbstufenpotential nicht mehr negativer; der Endstromanstieg setzt jedoch

Tabelle 5. *Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 1,88 m $MgCl_2$*

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
12,25	48000	1,565
6,13	25188	1,520
3,10	11975	1,474
2,01	7750	1,439
1,28	4900	1,443
0,64	2538	1,448
0,318	1200	1,395
0,165	615	1,402
0,085	360	1,414

Die in der Tabelle enthaltenen Daten sind Mittelwerte aus jeweils 2 Aufnahmen.

Tabelle 6. *Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 0,9 m $MgCl_2$*

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
7,54	29100	1,545
1,88	8300	1,536
0,925	3800	1,546
0,232	935	1,542

Die in der Tabelle enthaltenen Daten sind Mittelwerte aus jeweils 2 Aufnahmen.

positiver ein, während die Stufe selbst bedeutend kleiner und schlechter ausgebildet ist. Für analytische Zwecke sind somit nur $MgCl_2$-Lösungen von 0,5 m aufwärts brauchbar, da nur in diesem Konzentrationsbereich die Stufenhöhen, sofern die Leitsalzkonzentration konstant gehalten wird, gut reproduzierbar sind. Am geeignetsten erwies sich der Bereich von 0,5—1,0 m, weil hier die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Mg^{2+}-Konzentration am geringsten ist.

Die Stufenhöhe ist in dem von uns untersuchten Bereich von 0,09 bis 12,3 mmol $NaClO_2$ der Konzentration an Chlorit streng proportional (vgl. Tab. 5 und 6 sowie die Abb. 3a und 3b) und eignet sich daher vorzüglich zur quantitativen Chloritbestimmung. Folgende Arbeitsvorschrift kann empfohlen werden:

10 ml 1—2 m $MgCl_2$-Lösung werden 10 min lang mit N_2 entlüftet, 1—10 ml Probelösung — 0,001—10 mmol an $NaClO_2$ — hinzugefügt, weitere 2—10 min N_2 eingeleitet und dann polarographiert. In der Praxis wird man häufig Lösungen verschiedener Leitsalzkonzentration zu analysieren haben. Wegen der Abhängigkeit

der Stufenhöhe von der $MgCl_2$-Konzentration wird es daher besser sein, mit einem Eichzusatz als mit einer Eichkurve zu arbeiten, wobei das zugegebene Volumen aus demselben Grunde möglichst klein sein soll (Präzisionspipetten zu 0,5 ml).

Alkalische Chloritlösungen neutralisiert man zuerst vorsichtig (um ClO_2-Entwicklung zu vermeiden) mit verdünnter Salzsäure gegen Phenolrot (p_H 7,7) und verfährt dann wie eben beschrieben. Liegen nur schwach alkalische Lösungen vor, so kann man ein Ausfallen von $Mg(OH)_2$ auch dadurch verhindern, daß man der Grundlösung vor dem Zusammenmischen mit der Probelösung NH_4Cl zusetzt. Wie aus den Tab. 7 und 8 (S. 210) hervorgeht, gibt Chlorit in NH_4Cl-haltigen, schwach alkalischen Lösungen ebenfalls konzentrationsproportionale Wellen, deren Stufenhöhen allerdings etwas weniger gut reproduzierbar sind als in ammoniumsalzfreiem Medium.

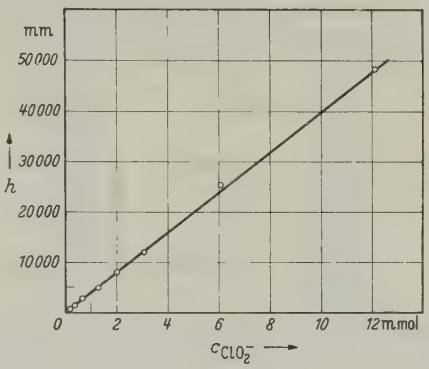


Abb. 3a

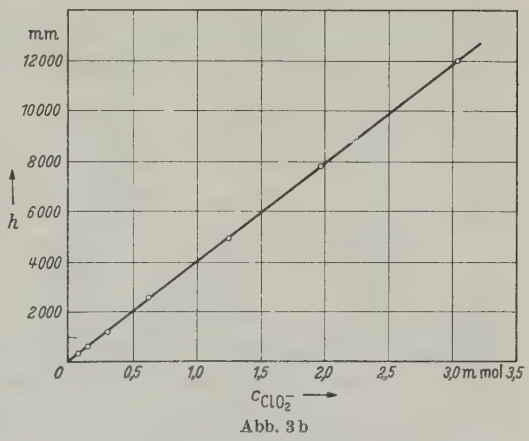


Abb. 3b

Abb. 3a, 3b. Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 1,88 m $MgCl_2$

b) $CaCl_2$ (bzw. $BaCl_2$) als Grundelektrolyt. In $CaCl_2$-Lösung ist die Chloritwelle ebenfalls gut reproduzierbar; sie liegt bei einer Ca^{2+}-Konzentration von 4,55 m bei — 1,20 V und verschiebt sich mit fallender Leitsalzkonzentration zu negativeren Werten. Die Stufenhöhe nimmt hierbei — ähnlich wie in $MgCl_2$, nur wesentlich flacher — zu, wird aber zwischen 1 und 2 m $CaCl_2$ konstant und steigt bei weiter abnehmender $CaCl_2$-Konzentration wieder an. Man hat somit in $CaCl_2$, im Gegensatz zu $MgCl_2$, einen breiten Bereich praktisch konstanter Stufenhöhe, was für analytische Zwecke sehr günstig ist (vgl. auch Tab. 9). Wie die Ergebnisse in Tab. 10 zeigen, ist die Höhe der Chloritwelle in 1 m $CaCl_2$-Lösung der

Konzentration an Chlorit im untersuchten Bereich von 0,06—7,54 mmol streng proportional und daher — wie in $MgCl_2$ — sehr gut für die quantitative Chloritbestimmung geeignet.

Tabelle 7. *Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 0,95 m $MgCl_2$/1,25 n NH_4Cl/0,1 n NH_3*

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
15,21	64450	1,550
7,54	30500	1,471
3,76	15450	1,449
1,88	8600	1,430
0,925	4400	1,442
0,458	2275	1,436
0,232	1275	1,443
0,119	595	1,446
0,060	290*	1,430*
0,030	150*	(1,345)*

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 Aufnahmen.

Tabelle 8.
Konzentrationsabhängigkeit der Chloritwelle in 1,88 m $MgCl_2$/2,08 n NH_4Cl/0,27 n NH_3

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
6,26	47500	1,369
3,08	24400	1,367
1,55	12750	1,351
1,01	8230	1,348
0,655	5300	1,339
0,329	2675	1,336
0,168	1620*	1,344*
0,081	680*	1,325*

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 oder 3 Aufnahmen.

Tabelle 9. *Abhängigkeit der Chloritwelle (c_{NaClO_2} = 2,84 mmol) in $CaCl_2$-Lösung von der Ca^{2+}-Konzentration*

c_{CaCl_2} (m)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
4,55	6750	1,207
2,72	10800*	1,366*
1,82	12750	1,470
1,36	12533	1,511
0,910	12650	1,553
0,683	13370	1,578
0,455	13775	1,624
0,346	14370	1,633
0,227	14770	1,651

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2—4 Aufnahmen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß auch noch mäßig alkalische Probelösungen ohne irgendeine Vorbehandlung mit $CaCl_2$-Lösung zusammengemischt und polarographiert werden können. Die Stufenhöhe der Chloritwelle bleibt nämlich etwa bis zum Erreichen des Löslichkeitsproduktes von

Tabelle 10.
Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 1 m $CaCl_2$-Lösung

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
7,54	34750	1,57
3,76	17165	1,52
1,88	8500*	1,51*
0,925	4025	1,50
0,458	2050	1,51
0,232	938	1,51
0,119	670	1,57
0,060	195	1,49

* Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 oder 3 Aufnahmen.

$Ca(OH)_2$ — d. h. bis ungefähr p_H 12,3 — konstant. Bei größeren p_H-Werten nimmt der Reduktionsstrom, offenbar wegen der Ausbildung eines Adsorptionsfilmes von $Ca(OH)_2$ an der Hg-Tropfenoberfläche, sehr schnell ab.

Wählt man an Stelle von $CaCl_2$ als Grundelektrolyt $BaCl_2$, so findet man, abgesehen von den etwas weniger gut ausgebildeten Kurven (kleines Maximum), ein völlig analoges Verhalten.

Das polarographische Verhalten von Chlorit in Grundlösungen mit dreiwertigem Kation

Chlorit gibt in $LaCl_3$-Lösung bei Potentialen von etwa — 0,7 bis — 1,1 V eine gut ausgebildete und gut reproduzierbare Stufe, deren Höhe mit fallender Leitsalzkonzentration langsam zunimmt. Die Stufen-

Tabelle 11.
Abhängigkeit der Chloritwelle von der Chloritkonzentration in 0,43 m $LaCl_3$-Lösung

c_{NaClO_2} (mmol)	h (mm)	$-E_{1/2}$ (V)
12,2	29350	0,721
7,32	16700	0,771
4,26	9900	0,907
2,56	5750	1,021
1,25	2575	1,100
0,645	1500	1,136
0,326	830	1,153

Die in der Tabelle enthaltenen Daten sind Mittelwerte aus jeweils 2 oder 3 Aufnahmen.

höhe ist, so wie in $CaCl_2$-haltigem Medium, unabhängig vom p_H-Wert der Grundlösung; außerdem ist sie im untersuchten Bereich von 0,3 bis 12,2 mmol $NaClO_2$ der Konzentration an Chlorit streng proportional (vgl. Tab. 11) und eignet sich daher ebenfalls zur quantitativen Chloritbestimmung. Die Verwendung von $LaCl_3$ als Grundelektrolyt empfiehlt sich wegen der positiven Potentiallage der Chloritwelle in $LaCl_3$ vor allem zur Bestimmung von Chlorit in Gegenwart von Substanzen, die bei negativerem Potential als — 1,2 V an der Hg-Tropfkathode reduziert werden.

Zusammenfassung

Das charakteristische Verhalten von Chlorit in stark alkalischem Medium an der Hg-Tropfkathode eignet sich vorzüglich zum Nachweis von Chlorit neben Chlorid, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat. Die Methode ist sehr empfindlich: Noch $5 \cdot 10^{-5}$ m Chlorit konnten in Anwesenheit von 1 m Lösungen der angeführten Verbindungen nachgewiesen werden.

Da die Chloritstufen in stark alkalischer Lösung für die quantitative Bestimmung ungeeignet sind, wurde die polarographische Reduktion von Chlorit in NaCl, $NaClO_3$, NH_3/NH_4Cl, $MgCl_2$, $MgCl_2/NH_3/NH_4Cl$, $CaCl_2$, $CaCl_2$/NaOH, $BaCl_2$, $LaCl_3$ und $LaCl_3$/NaOH untersucht. Als brauchbar erwiesen sich nur Grundelektrolyte mit mehrwertigem Kation. Die hierbei gefundenen Stufen sind der Konzentration an Chlorit streng proportional. Noch $1 \cdot 10^{-5}$ m Chloritlösungen können neben Chlor anderer Wertigkeitsstufen bestimmt werden. $CaCl_2$-haltige Grundlösungen eignen sich vor allem zur Analyse schwach alkalischer Probelösungen. $LaCl_3$ wird wegen der relativ positiven Potentiallage der Chloritstufe immer dann als Leitsalz zu empfehlen sein, wenn Chlorit neben Stoffen mit negativerem Reduktionspotential als — 1,2 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode) zu bestimmen ist.

Die polarographische Bestimmung von Chlorit ist wegen ihrer Selektivität den bisher üblichen titrimetrischen Verfahren überlegen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die European Research Associates, S. A., Brüssel, 95 rue Gatti de Gamond, weitgehend gefördert, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Literatur

[1] Aznárez, J. I., u. J. V. Vinadé: An. Física Quím. **43**, 311 (1947). — [2] Bray, W. C.,: Z. physik. Chem. **54**, 576, 731 (1906); vgl. auch diese Z. **55**, 512 (1916). — [3] Carlson, B., u. J. Gelhaar-Mänsbo: Chemiker-Ztg. **32**, 604, 633 (1908); vgl. diese Z. **61**, 285 (1922). — [4] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta **1955**, 55; vgl. diese Z. **148**, 214 (1955/56). — [5] Förster, F., u. P. Dolch: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23**, 138 (1917); vgl. auch diese Z. **62**, 330 (1923). — [6] Heller, K., u. E. N. Jenkins Nature (London) **158**, 706 (1946). — [7] Jenkins, E. N.: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2627. — [8] Konopik, N.: Mh. Chem. **83**, 255 (1952). — [9] Konopik, N., u. E. Berger:

Mh. Chem. **84**, 666 (1953). — [10] Konopik, N., u. E. Berger: Vortrags-Ref. in Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 151 (1953) und Angew. Chem. **65**, 262 (1953). — [11] Konopik, N., u. E. Werner: Mh. Chem. **86**, 937 (1955). — [12] Konopik, N., u. E. Werner Österr. Chemiker-Ztg. **57**, 49 (1956). — [13] Schleicher, A., u. W. Wesly: diese Z. **65**, 407 (1924/25). — [14] Souchay, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 17 (1948).

Dr. Nelly Konopik, I. Chem. Universitäts-Laboratorium,
Wien IX, Währingerstr. 42

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Darstellung und Messung künstlicher Radioelemente. Ch. Fisher[1] gibt einen allgemeinen Überblick über die Darstellung und Meßmethoden für einige wichtige Radioisotope (^{24}Na, ^{32}P, ^{60}Co, ^{82}Br, ^{90}Sr, ^{131}J, ^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{170}Tm, ^{192}Ir und ^{198}Au). Im einzelnen werden behandelt: Kernreaktionen, die zur Bildung der genannten Nuklide führen, Aktivierungsformel, wichtige chemische Operationen (Mitfällung, Lösungsextraktion, Destillation und Ionenaustausch), spezielle präparative Darstellungsmethoden für ^{32}P, ^{131}J, ^{76}As sowie Spaltprodukte, Nachweisgeräte und Fehlerquellen. Die Kerneigenschaften (Halbwertszeit, β- und γ-Energie, Bildungsreaktionen, spezifische Aktivität käuflicher Präparate) sind in einer Tabelle zusammengestellt. F. Weigel

Konduktometrische Titrationen mit Dimethylglyoxim. J. L. Hall, J. A. Gibson jr., H. O. Phillips und P. R. Wilkinson[2] weisen darauf hin, daß konduktometrische Titrationen von Ni, Co, Pb und Mn mit Dimethylglyoxim, wie sie K. Nakano, R. Hara und K. Yashiro[3] beschrieben haben, sich weder hochfrequenztitrimetrisch mit der Doppel-T-Brücke[4] bei 2—10 MHz, noch mit einem Kristalloscillator bei 5 MHz[5], noch konduktometrisch bei 1 kHz reproduzieren ließen, da in keinem Fall bei den Molverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 Knickpunkte beobachtet werden konnten, auch wenn die Konzentrationen variiert wurden. Nur wenn die Dimethylglyoximlösung bereits mit Ammoniak oder Acetatpuffer versetzt ist, werden deutliche Knickpunkte beim Molverhältnis 2 : 1, nicht aber bei 1 : 1 beobachtet. Zu Titrationen soll daher eine Lösung verwendet werden, die aus 20 ml 0,005 m Dimethylglyoximlösung und 5—6 ml etwa 3 n Ammoniaklösung hergestellt und zu 100 ml ergänzt ist. Bei Titrationen von Co^{II}, Pb^{II} und Mg wurden auch unter diesen Bedingungen keine Knickpunkte beobachtet. Die Messungen sind durch p_H-Messungen gestützt. K. Cruse

---

[1] Chim. analytique **37**, 307—310 (1955). Service d. Radioéléments artific., C. E. A. (Frankreich).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1504—1505 (1955). Univ. Morgantown, W. Va. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 636 (1954); vgl. diese Z. **146**, 440 (1955).

[4] Hall, J. L., u. J. A. Gibson jr.: Analyt. Chemistry **23**, 966 (1951); vgl. diese Z. **136**, 129 (1952).

[5] Hall, J. L., J. A. Gibson jr., H. O. Phillips and F. E. Critchfield: J. chem. Educat. **31**, 54 (1954).

Über die thermische Capillaranalyse mit einem neuen Reihenuntersuchungsgerät (Tekameter) berichtet F. J. Lauer[1]. Das Gerät ermöglicht gleichzeitig 20 Analysen nebeneinander durchzuführen und eine Beurteilung der verschiedensten Stoffe und Stoffklassen vorzunehmen. Mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung, die ein Einbringen der Meßstreifen in die einzelnen Analysensubstanzen gleichzeitig ermöglicht, wird ein Verbiegen der Streifen weitestgehend vermieden. Als Ausgangsmenge wird 0,5—1,0 g der Analysensubstanz, als Meßpapier Sch. & Sch. Nr. 0860 oder Nr. 2040, 2043 und 0910 empfohlen. Die durchschnittliche Fehlermöglichkeit der Steighöhe beträgt $\pm$ 1 mm. Als Untersuchungstemperatur wird für Wachse 110° C, für Fette und Öle 80° C und für ätherische Öle 37° C angegeben. Neben der Untersuchung von *Wachsen* und *Ölen* ist mit Hilfe des Tekameters auch eine Beurteilung der Qualität und Verfälschung von Lebensmitteln möglich. So diskutiert Verf. die Untersuchung von *Kuhmilch, Ziegenmilch, Malzkaffee, Bohnenkaffee, Nescafe und Tee* und veröffentlicht die dabei erhaltenen Steighöhenwerte, ferner werden noch die Werte der verschiedensten *ätherischen Öle* wie *Lavendelöl, Eucalyptusöl, Nelkenöl, Orangenöl* u. a. angegeben. Das Tekameter bietet gegenüber einem früher beschriebenen Gerät (TKA) den Vorteil einer größeren Meßgenauigkeit. Es konnten durch die Verbesserung des Geräts einige Fehlerquellen, die zum Teil durch das Einhängen der Meßstreifen von Hand oder durch Wärmeverluste beim Öffnen des Thermostaten auftraten, umgangen werden. Doris Heiligmann

Chromatographie von Gasen und Dämpfen. Wird entsprechend dem Blockschema in Abb. 1 ein zu trennendes Gasgemisch oder ein Dampfgemisch in I_a bzw. I_v durch ein Trägergas (z. B. Stickstoff) mit bekannter und in F ablesbarer Strömungsgeschwindigkeit in eine Adsorptionssäule C_a bzw. C_v geschickt und dort adsorbiert, so läßt sich eine verteilungschromatographische Analyse durchführen, wenn das Trägergas weiter durch C_v geleitet, in TC die Wärmeleitfähigkeit des austretenden Gases verfolgt und in C entsprechend der Anzeige in TC Fraktionen abgenommen werden. D. H. James und C. S. G. Phillips[2] berichten über Trennungen, die Verdrängungsanalysen darstellen, da in der Säule C_a adsorbierte Gase oder Dämpfe mit zuvor in S (vgl. Abb. 2) mit entsprechenden Dämpfen gesättigtem Trägergas verdrängt werden, wobei die Säule C_a die in Abb. 3 dargestellte Form hat, mit Tierkohle gefüllt ist und durch den Temperiermantel auf 100° C gehalten wird.

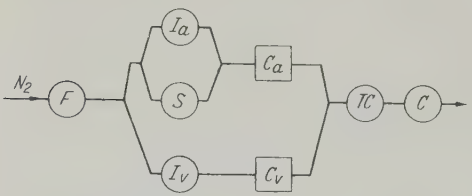


Abb. 1. Blockschema zur Gaschromatographie

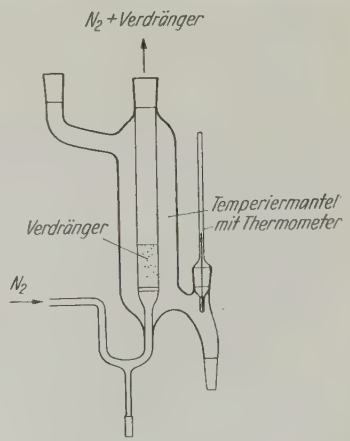


Abb. 2. Sättiger nach James u. Phillips

Grundsätzlich werden stets die leichter siedenden Substanzen durch Substanzen mit höherem Siedepunkt aus der Adsorption verdrängt. Als Ausnahmen werden die

[1] Fette u. Seifen **57**, 789—793 (1955). Inst. Kolloidkunde u. med.-biol. Lab., Poppenhausen a. d. Wasserkuppe.

[2] J. chem. Soc. (London) **1953**, 1600—1610. Inorganic Chem. Lab. Oxford.

Paare *n-Butanol-Pyridin, Thiophen-Benzol, Pyridin-Toluol, Cyclohexan-Benzol* und *Siloxan-Brombenzol* genannt. Aus der laufend beobachteten bzw. registrierten Wärmeleitfähigkeit erhält man die bekannten Stufen- oder Spitzenkurven, deren Höhenunterschiede nicht allein von der Versuchstechnik, sondern auch von der Wärmeleitfähigkeit der Fraktionen selbst abhängen, die ihrerseits in gewisser Parallele zu deren Siedepunkt steht. Bereits mit 10—20 mg Substanz werden für einfachste Substanzen wie z. B. für Benzol an der Adsorptionssäule (drei Zonen von 1,6, 0,8 und 0,2 × 10 cm) ausgezeichnete Stufen erhalten, deren Form natürlich von dem gewählten Verdränger abhängt. Die erzielbare Genauigkeit einer Analyse liegt bei mindestens 1%. Gemessen wird mit einer Geschwindigkeit des Trägergases von 46,5 ml/min, so daß die Analyse von 1 g Substanz etwa 200 min benötigt. Unter diesen Bedingungen gelingt es, wirklich reinste Fraktionen zu gewinnen, wie an Dichte- und Siedepunktsbestimmungen geprüft wird.

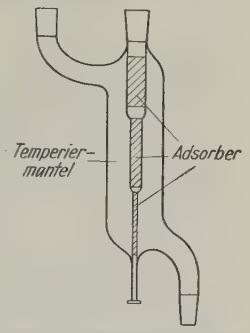


Abb. 3. Adsorptionssäule für die Gaschromatographie nach James u. Phillips

Ein wesentlicher Vorteil der Gaschromatographie liegt in der Selektivität. Auch Substanzen mit sehr eng benachbarten Siedepunkten sind einwandfrei trennbar, z. B. *n-Butanol und Pyridin, Isobutanol und Toluol, Wasser und Dioxan* oder *Äthylacetat und Tetrachlorkohlenstoff*. Unvollkommene Trennungen können noch durch Verwendung feinster Tierkohle oder auch durch Wechsel des Adsorbers verbessert werden. Eingehend werden auch Trennungen von Isomeren und verteilungschromatographische Analysen an Säulen mit Dibutylphthalat, mit Trikresylphosphat und mit Nitrobenzol erörtert.

D. H. James und C. S. G. Phillips[1] haben die oben angegebene *Apparatur zur chromatographischen Trennung von Gasen*[2] dazu verwendet, um *Adsorptionsisothermen von Cyclohexan und Benzol an Kohle* bei 77 und 100° C zu bestimmen und um daraus auch Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien zu berechnen. Die Verff. weisen insbesondere darauf hin, daß die Gaschromatographie auch zu Partialdampfdruckmessungen herangezogen werden kann.

Im Anschluß an die vorstehend referierte und an eine weitere Mitteilung[3] berichten A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips und D. T. Price[4] zusammenfassend über die *Verteilungsanalyse von Alkohol-, Ester- und Hydroaromaten-Dämpfen* an Cellitesäulen mit Silicone 702 und mit Tritolylphosphat als fixierter flüssiger Phase in der grundsätzlich gleichen, nur wenig verbesserten Apparatur. Besonders wird ein Auswerteverfahren hervorgehoben, das die Gaschromatographie zu einer absoluten Methode macht. Im Prinzip wird ein kontrollierter Stickstoffstrom durch die U-förmige 5 mm breite und 1000 mm lange, mit Dämpfen temperierte Säule geleitet, dem kurz vor Eingang in die Säule der Substanzdampf injiziert wird. Das Gas verläßt die Säule über ein Meßrohr zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, wird anschließend durch Ausfrieren von Substanzdampf befreit und schließlich in ein zweites Meßrohr geleitet, so daß die Wärmeleitfähigkeit des beladenen und des

[1] J. chem. Soc. (London) **1954**, 1066—1070. Inorg. Chem. Lab., Oxford (England).

[2] James, D. H., and C. S. G. Phillips: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1600; vgl. das vorstehende Referat.

[3] Griffiths, J. H., and C. S. G. Phillips: J. chem. Soc. (London) **1954**, 3446; vgl. diese Z. **148**, 127 (1955/56).

[4] J. chem. Soc. (London) **1955**, 1480—1489. Inorg. Chem Lab., Oxford (England).

reinen Trägergases verglichen werden kann. Auch die Meßrohre sind temperiert und zusätzlich mit einem Quecksilbermantel als Wärmeüberträger umgeben. Die Strömungsgeschwindigkeit der zu- und der abströmenden Gase wird laufend gemessen. Für die Analyse ist die Zeit maßgebend, während der ein Substanzdampf in der Säule zurückgehalten wird, die als „Retentionszeit" von den Versuchsbedingungen abhängt. Es werden daher sämtliche Korrekturen für das tote Volumen, für den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit und für Druckunterschiede angegeben und so angebracht, daß als absolutes und stets reproduzierbares Maß ein V_g, also ein „korrigiertes Retentionsvolumen" (je Gramm Silicone) erhalten wird, das für die Substanz und für die verwendete Versuchstemperatur charakteristisch ist. Sein Logarithmus ist der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. — Die Ergebnisse an 8 Alkoholen, 13 Estern und 11 Hydroaromaten an Silicone 702 bzw. an 9 Hydroaromaten an Tritolylphosphat werden eingehend diskutiert, die verschiedenen Auswerteverfahren werden einzeln bewertet. Die Ergebnisse sind auf $\pm$ 4% genau reproduzierbar, sogar auf $\pm$ 1%, wenn nur an einer einzigen Säule gearbeitet wird.

Nach der gleichen Methode haben G. Dijkstra, J. G. Keppler und J. A. Schols[1] *Trennungen von Estern der Fettsäuren C_3—C_{18}, von aliphatischen Alkoholen und von Aldehyden mit 5—18 C-Atomen* bei Temperaturen bis zu 230° C ausgeführt, lediglich mit dem Unterschied, daß das Trägergas zunächst das Vergleichsrohr des Wärmeleitfähigkeitsmessers durchströmte, so daß die abströmenden Gase (1 Atm) an leicht auswechselbaren Kühlfallen direkt abgenommen werden konnten. Das Trennrohr ist auf 10 mm Weite gebracht, um jeweils einige Milligramm als wägbare Fraktion zur Identifizierung durch Analyse verfügbar zu haben. Als Maß wird nicht die Retentionszeit, sondern die besser reproduzierbare Zeit des Durchbruchs einer Substanz verwendet (time of emergency), die sich bei geeigneter Wahl der Temperatur in der Säule und im Leitfähigkeitsmesser sowie der Strömungsgeschwindigkeit für nächste Nachbarn einer Reihe homologer Substanzen um mindestens 3 min unterscheidet, bei den höheren Homologen sogar um weit größere Beträge. Die Trennungen verlaufen trotz der geringen benötigten Zeit quantitativ, wie an Milligrammproben von Methylestern und Fettsäuren nachgewiesen wird. Bis zu 10 μg Methylpropionat werden noch erfaßt. Bei Auswertung der registrierten Kurven hat sich das Auswägen der Kurvenausschnitte besser als eine Planimetrierung bewährt.

A. I. M. Keulemans, A. Kwantes und P. Zaal[2] haben die Selektivität der flüssigen stationären Phase bei der Gaschromatographie nach A. T. James und A. J. P. Martin[3] in der Anordnung von N. H. Ray[4] bei der *Trennung niederer Kohlenwasserstoffe von Aromaten und Oxyverbindungen* untersucht und grundsätzliche Erörterungen zur Theorie der Verteilungschromatographie und der selektiven Erscheinungen mitgeteilt. An einem Gemisch aus Propan, Propen, Isobutan, Isobuten, Buten-1, trans-Buten-2 und cis-Buten-2 wird steigende Selektivität in der Reihe Transformatorenöl, Dinonylphthalat, Dibutylphthalat, Äthylacetoacetat und Dimethylformamid als stationärer flüssiger Phase bei 0° C festgestellt. In vielen Fällen ist die Trennfähigkeit zwischen C_4- und C_3-Komponenten

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **74**, 805—812 (1955); vgl. auch J. G. Keppler, Chem. Weekbl. **1955**, 911—914. Unilever Res. Lab., Vlaardingen (Holland).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 357—372 (1955). Koninkl. Shell-Labor., Amsterdam (Niederlande).

[3] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954).

[4] J. appl. Chem. (London) **4**, 21, 82 (1954).

unzureichend. Für derartige Fälle wird die Chromatographie in zwei Stufen, zunächst mit nichtpolarer, dann mit starkpolarer Phase empfohlen, gleichzeitig ist die Säulenlänge auf die Trennung abzustimmen. Zur Untersuchung der Selektivität für Aromaten in am Platinkontakt hydrierten Ölen wird ein Gemisch aus n-Octan, Isononan, Benzol, Toluol, Äthylbenzol und aus den drei isomeren Xylolen verwendet und bei 120° C an den gleichen flüssigen Phasen wie vorher, zusätzlich auch an in Dinonylphthalat gelöster Pikrinsäure (35%) und an der Additionsverbindung von Pikrinsäure und Fluoren geprüft, wobei die letzte sich als die wirksamste erwies. Die Xylole wurden in keinem Falle getrennt. — Interessante Ergebnisse werden an Alkoholen, Äthern, Ketonen und einigen anderen Verbindungen erhalten, bei deren Trennung sich Diglycerinäther als flüssige Phase sehr gut bewährte.

F. H. Pollard und C. J. Hardy[1] haben den Einfluß der Temperatur einer Probe bei Injektion zur gaschromatographischen Trennung näher untersucht und dabei festgestellt, daß die in der Trennkurve beobachtete Elutionsspitze — und damit auch die theoretische Bodenzahl der Säule — sich bei Temperaturen der eingespritzten flüssigen Probe von weniger als 50° C sehr stark ändern kann. Die Änderung ist um so größer, je größer die Menge und die Verdampfungswärme der Probe ist. Bei niederen Alkoholen ist der Effekt z. B. größer als bei Aceton, bei Dichlormethan größer als bei Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Oberhalb etwa 70° C Probetemperatur werden für diese Substanzen von der Temperatur unabhängige Elutionsspitzen beobachtet. Die beobachteten Abhängigkeiten sind auch bei Relativangaben von Bedeutung. K. Cruse

Anwendung der Zeolithe in der Gaschromatographie[2]. J. Janák[3] berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die sehr guten Trennungsmöglichkeiten der Gase an Säulen aus Zeolithen. Mit dem künstlichen Zeolith „Alusil" (tschechoslowak. Erzeugnis) (Körnung 0,2—0,4 mm) gelingt die glatte Auftrennung eines Gemisches von *Methan + Stickstoff, Äthan, Äthylen, Propan, Acetylen* und *Propylen*, ebenso die eines Gemisches von *Äthylen, Propylen, Isobutylen* und *n-Butylen*. Die Trennungen sind scharf und die Analyse erfordert weniger Zeit als mit Silicagel als Adsorbenten. — Die Austauschereigenschaften der Zeolithe können benutzt werden, um Metalle verschiedener Ionendurchmesser in das Gitter einzubauen und dadurch die Ausmaße der Poren, die vom Dehydratisieren der Silicate herrühren, in definierter Art zu beeinflussen. Man kann die Ausmaße so wählen, daß z. B. nur geradkettige Kohlenwasserstoffe, nicht aber Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette in die Poren eindringen können. So lassen sich glatte Trennungen von *n-Butan und Isobutan, n-Pentan und Isopentan, n-Butylen und Isobutylen* erzielen. Über Einzelheiten der Trennungsverfahren soll noch berichtet werden. H. Kurtenacker

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über die Durchführung der Titration bei der Bestimmung der Rohfaser berichtet H. Thaler[4]. Nachdem zunächst verschiedene Methoden diskutiert werden,

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1145—1146. Univ. Bristol (England).

[2] Frühere Arbeiten von J. Janák über Gaschromatographie vgl. u. a. diese Z. **142**, 453 (1954); **143**, 442 (1954); **145**, 30 (1955); **150**, 428 (1956).

[3] Chem. Listy **49**, 1403—1405 (1955) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1241—1243 (1955). Inst. f. Naphthaforsch. Brünn (Tschechoslowakei).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 251—254 (1955). D. Forsch.-Anst. Lebensm.-Chemie, München.

empfiehlt Verfasser die Anwendung des Verfahrens nach H. FINCKE und H. THALER[1], bei dem die Filtration mit Hilfe einer Filterschicht aus Papierfilterstoff (Filterstofftabletten Nr. 292, Sch. & Sch.) und einem Jenaer Glastiegel Nr. 1 G2 (Schott u. Gen., Mainz) vorgenommen wird. Als Trockendauer wird bei 105° C $2^1/_2$ Std, bei 115° C 1 Std angegeben. Der genaue Arbeitsgang, der schon in einer früheren Arbeit veröffentlicht wurde[1], wird nochmals ausführlich beschrieben.

DORIS HEILIGMANN

Zur Bestimmung des Gasgehaltes (Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlendioxyd) in emulsionsartigen, glasverpackten Lebensmitteln wie Mayonnaise, Salatsauce und Senf beschreibt N. S. YANICK[2] eine Methode, die auf Vertreiben des Gases mit einer gesättigten Kochsalzlösung oder Alkohol und Messung der freiwerdenden Gasmenge in einer Bürette beruht. Mit Hilfe eines Orsatgerätes kann das Gas anschließend analysiert werden. Verf. beschreibt ausführlich die zur Gasbestimmung erforderliche Apparatur und diskutiert die Anwendung des Verfahrens auf Vakuumverpackte Lebensmittel. Die Methode hat den Vorteil, daß sie eine rasche Durchführung der Bestimmung ermöglicht. DORIS HEILIGMANN

Zur Bestimmung von Butyloxyanisol und Propylgallat in Lebensmittelantioxydantien veröffentlichen K. B. WHETSEL, W. E. ROBERSON und F. E. JOHNSON[3] eine Methode, die auf Messung der Absorption im UV-Licht bei 241 und 252 mμ bzw. bei 291 und 274 mμ beruht. — *Arbeitsweise.* Sollen beide Antioxydantien nebeneinander bestimmt werden, dann werden 0,7 g der Probe mit Isopropanol zu 100 ml gelöst. 1 ml der Lösung wird 1:100 mit Isopropanol verdünnt. Anschließend mißt man die Extinktion bei 232,1 mμ unter Verwendung einer 1 cm-Küvette und einer Spaltweite unter 0,70 mm gegen das reine Lösungsmittel als Vergleichslösung im Spektrophotometer, Beckman-Modell DU. Weiter werden 5 ml der Grundlösung auf 100 ml mit Isopropanol verdünnt und die Absorption bei 241 und 252 mμ (Spaltbreite unter 0,56 mm bei 241 mμ) gemessen. Unter Berücksichtigung der Konzentration dienen zur Berechnung folgende Formeln, in denen mit a die Extinktionskoeffizienten bei den im Index angegebenen Wellenlängen bezeichnet sind: % Propylgallat $= 6{,}34a_{252} - 0{,}097a_{232,1} - 0{,}437a_{241,0}$; — % Butyloxyanisol $= 7{,}93a_{241,0} + 1{,}76a_{232,1} - 6{,}34a_{252}$. — Zur Bestimmung von Butyloxyanisol allein wird 1 g Substanz verwendet und die Absorption bei 291 mμ gemessen. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung % Butyloxyanisol $= 4{,}95a_{291}$. — Ist nur Propylgallat zugegen, dann kommen 0,6 g der Probe zur Anwendung, die Absorption wird in diesem Fall bei 274 mμ gemessen. Der Faktor zur Berechnung des Prozentgehaltes an Propylgallat wird mit 1,97 angegeben.

Citronensäure und Propylenglykol stören die Bestimmung nicht. Vergleichende Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung, die durchschnittliche Abweichung beträgt 1,5%. Bei der Bestimmung von Propylgallat im Gemisch mit Butyloxyanisol ergab sich eine Abweichung von 3,3%. Bei Anwesenheit von Nordihydroguaretsäure bei der Bestimmung von Butyloxyanisol wird die Messung der Absorption bei 287,5 mμ empfohlen. DORIS HEILIGMANN

Einen Beitrag zur chromatographischen Bestimmung der Anthocyanfarbstoffe in Trauben und Wein bringen P. DUPUY und J. PUISAIS[4], indem sie die Mono- und Diglucoside der verschieden methylierten Delphinidine durch absteigende

[1] Z. Unters. Lebensmittel **84**, 97 (1942).

[2] Food Technol. **9**, 192—193 (1955). Kraft Food Co., Glenview, Ill. (USA).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 493—496 (1955). Tennessee Eastman Company, Kingsport, Tenn. (USA).

[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1802—1804 (1955).

Papierchromatographie (Papier Arches 302) kenntlich machen. Da der Traubensaft von Vitis Vinifera und der daraus bereitete Wein nur Monoglucoside enthält, Hybriden aber noch Diglucoside enthalten, können die aus Hybriden gewonnenen Weine und Säfte einwandfrei erkannt werden. — Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus 15 Raumteilen Essigsäure und 85 Teilen Wasser benutzt. (Die Anthocyane werden nach J. Amiel, P. Dupuy und M. Nortz[1] isoliert.) Das Chromatogramm läßt man 40 cm laufen, trocknet und sprüht zur Sichtbarmachung der Flecken mit einer Lösung von 5 g Aluminiumchlorid in 100 ml 95%igem Alkohol. Ein Chromatogramm von Fruchtsaft und Wein der Vitis vinifera liefert 3 Flecke, die von der Startlinie aus betrachtet wie folgt beschrieben werden. 1. Blauvioletter Fleck = Monoglucosid des nichtmethylierten Delphinidins. 2. Blauvioletter Fleck = Monoglucosid des Monomethyl-delphinidins. 3. Rötlicher Fleck = Monoglucosid des Dimethyl-delphinidins. Ein Chromatogramm von Most und Wein aus Hybriden enthält zusätzlich einen zweiten rötlichen Fleck, der im ultravioletten Licht lebhaft rotorange fluoresciert (Diglucosid des Dimethyl-delphinidins) und einen blauen Fleck (Diglucoside des nichtmethylierten und des monomethylierten Delphinidins). J. Koch

Zur Bestimmung von Perchloräthylen in Früchten veröffentlichen J. Deshusses und P. Desbaumes[2] eine Methode, die auf Zersetzung des flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffs und Bestimmung der dabei entstehenden Salzsäure beruht. Verfasser beschreiben die hierzu erforderliche Apparatur, die es ermöglicht, mit Hilfe eines Luftstromes das Perchloräthylen abzutreiben und die Zersetzung bei einer Temperatur von 900—1000° C vorzunehmen. Der Chlorwasserstoff wird in Na_2CO_3-Lösung aufgefangen und in der Lösung mit einer Quecksilbernitratlösung (1 ml ~ 1 mg Cl) unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indicator titriert. Bei einer Reihe von Versuchen ergab sich eine Übereinstimmung von 99,94%.
Doris Heiligmann

Der papierchromatographische Nachweis der Salicylsäure in Tomatenkonserven ist nach M. Vietti-Michelina[3] wie folgt durchzuführen: Etwa 1 g der Probe versetzt man mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist, und schüttelt 3 mal mit etwa 20 ml eines 1:1 Gemisches von Äther und Petroläther aus. Die vereinigten Extrakte engt man auf 1—2 ml ein und trägt auf einem Whatman Nr. 1-Streifen einen Tüpfel von ungefähr 1 cm Durchmesser auf. Man entwickelt dann aufsteigend mit wassergesättigtem n-Butanol. Sobald die Lösungsmittelfront etwa 20 cm gewandert ist, trocknet man den Streifen bei Raumtemperatur. Man erkennt nach dem Besprühen mit wäßriger 0,5%iger Eisen(III)-chloridlösung den Salicylsäuretüpfel an seiner Violettfärbung. Er befindet sich zwischen dem Lycopin- und Carotinfleck, die rot bzw. verschieden stark gelb gefärbt sind. 20 mg Salicylsäure je Kilogramm Tomatenkonserven sind so nachweisbar. H. Freytag

Für die Bestimmung des Säuregrades in Mehl gibt J. Terrier[4] ein Verfahren an, das gestattet, die den Säuregrad bestimmenden Stoffgruppen getrennt zu erfassen. 5 g Mehl werden in einem 100 ml fassenden Zentrifugenglas mit 50 ml Äther versetzt und 5 min stark gerührt. Nach Zentrifugieren dekantiert man in einen 500 ml-Kolben. Man wiederholt die gleiche Behandlung, fügt zu den vereinigten

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 780 (1955).
[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 233—237 (1955). Lab. cantonal Chim., Genf (Schweiz).
[3] Ind. Conserve **30**, 116 (1955). Univ. Turin (Italien).
[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 255—257 (1955). Lab. cantonal, Genf (Schweiz).

Ätherextrakten die gleiche Menge neutralen Alkohols und titriert mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein (Fettsäureacidität). Nachdem das extrahierte Mehl von Äther befreit ist, wird es in gleicher Weise mit Wasser behandelt. Die wäßrige Lösung wird mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur schwachen Rosafärbung titriert (Phosphatacidität). Man fügt nun 10 ml 40%ige Formalinlösung hinzu und titriert nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalein erneut auf schwach Rosa (Aminosäureacidität). Die Summe der 3 Aciditäten, multipliziert mit 2, ergibt den Säuregrad des Mehles. L. Acker

Zur Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz empfehlen R. D. Hall G. Harris und I. C. MacWilliam[1], das Analysenmaterial nach der Methode von J. P. Nielsen[2] oder Pucher u. Mitarb.[3] mit Perchlorsäure zu extrahieren, die gelöste Stärke in Anwesenheit von Natriumchlorid mit Jod zu fällen und die Regeneration des Präcipitates nach den Verfahren der zuletzt genannten Autoren durchzuführen. Die Überführung der so gewonnenen Stärke in Glucose erfolgt am günstigsten durch die von D. L. Morris[4] empfohlene Hydrolyse mit Anthron-Schwefelsäure, da bei der Behandlung der Stärke mit Mineralsäuren zu geringe Glucosewerte (92—98% der mit Anthron-Schwefelsäure erhaltenen Zahlen) gefunden werden. Die Verff. stellen die Veröffentlichung der ausführlichen Arbeitsverfahren in Aussicht. H. Söllner

Die Genauigkeit der Bestimmung der diastatischen Kraft in Malz und Gerste erhöht H. Eschmann[5] dadurch, daß er einige Fehlerquellen ausschaltet und die gravimetrische Zuckerbestimmung durch die komplexometrische nach M. Potterat und H. Eschmann[6] ersetzt. — *Arbeitsvorschrift.* 20 g gemahlenes Malz werden in einem tarierten Becher mit 500 ml Leitungswasser von 40° C versetzt und eine Stunde bei 40° C gemaischt. Die danach auf 500 ml wieder ergänzte Maische wird nach Abkühlen filtriert, wobei man die ersten 200 ml verwirft. Je 100 ml 2%ige Stärkelösung (10 g lösliche Stärke werden in etwa 40 ml kaltem Wasser aufgeschwemmt und zu 400 ml kochendem Wasser gegeben, 1 min gekocht, abgekühlt und auf 500 ml aufgefüllt) werden in 2 Meßkolben (200 ml) pipettiert, mit je 5 ml Acetatpuffer von p_H 4,3 (9,0 g Eisessig + 10,2 g Natriumacetat in 500 ml Wasser gelöst) versetzt und 15 min lang in einem Wasserbad von 20° C gehalten. Nach Zugabe von 20 ml Malzauszug zum einen Kolben verbleiben beide Kolben weitere 30 min im Wasserbad. Man versetzt dann beide Kolben mit 2 ml 1 n Natronlauge und den Blindversuch mit 20 ml Malzauszug. Nach Auffüllen auf 200 ml werden beide Kolbeninhalte gut durchgemischt. Vom Hauptversuch werden 25 ml auf 100 ml verdünnt und davon 10 ml zur Maltosebestimmung nach M. Potterat und H. Eschmann verwendet. Die bei diesem Verfahren gebildete Menge an Maltose in Milligramm (errechnet aus der Differenz der Maltosewerte von Haupt- und Blindversuch), multipliziert mit dem Faktor 10 ergibt die diastatische Kraft in den Einheiten des Schweiz. Lebensmittelbuches. L. Acker

---

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1483—1484. Brewing Ind. Res. Foundation, Nutfield, Surrey (England).

[2] Industr. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 176 (1943).

[3] Pucher, G. W., C. S. Leavinworth and H. B. Vickery: Analyt. Chemistry **20**, 850 (1948); vgl. diese Z. **139**, 382 (1953).

[4] Science **107**, 254 (1948); vgl. auch diese Z. **131**, 230 (1950).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 238—245 (1955). Kantonales Lab., Bern (Schweiz).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 312, 329 (1954); vgl. diese Z. **150**, 40 (1956).

Zum Nachweis von fettlöslichen Farbstoffen in Fetten und Ölen veröffentlichen H. Lagoni und A. Wortmann[1] eine Methode, die ebenso wie das Verfahren von M. Mottier und M. Potterat[2] auf der Adsorptionschromatographie mit Hilfe von Aluminiumoxyd beruht. — *Arbeitsweise.* Eine 4 mm dicke Glasplatte (15 × 15 cm) wird mit 10 g Aluminiumoxyd (nach Brockmann) gleichmäßig beschichtet. Nachdem 10 Tropfen 40%ige Schwefelsäure aufgetropft worden sind, gibt man 0,2—0,25 ml der Substanz tropfenweise auf die Aluminiumoxydschicht. Als Reagentien dienen 40%ige Schwefelsäure und Carr-Price-Reagens (23%ige Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform), die in bestimmter Anordnung aufgetropft werden (vgl. Abb. im Orig.). Als Lösungsmittel zur Entwicklung kommt Petroläther zur Anwendung, der mit Hilfe einer Bürette auf die Schicht aufgetropft wird. Die Identifizierung erfolgt aus den sich bildenden Farbstoffringen. Zur Differenzierung von Ceresrot BB und G, Ceresorange R und Ceresgelb 3G wird noch Chloroform und zum Sichtbarmachen Carr-Price-Reagens zugegeben. Der Nachweis von Ceresorange GN, Martiusgelb und Annatto erfolgt mit verdünnter Natronlauge. Die Methode ermöglicht den Nachweis von 9 Farbstoffen und von Vitamin A. Als Erfassungsgrenze wird 0,1—2 μg angegeben. Doris Heiligmann

Für den Nachweis von Penicillin in Milch und Molkereiprodukten hat T. E. Galesloot[3] verschiedene Verfahren entwickelt. *Für den Nachweis in Milch* werden 30 ml Milch auf 2 Kulturröhrchen zu gleichen Teilen verteilt, die dann in einem Wasserbad 10 min lang auf 80° C erhitzt werden. In das eine Glas gibt man etwas Penicillinase und hält dann beide Gläser ½ Std auf 37° C. Darauf versetzt man beide Gläser mit 0,1 ml einer Kultur von S. thermophilus sowie 0,4 ml einer Methylenblaulösung und bewahrt bei 45° C auf. Man bestimmt die Zeit bis zur Reduktion des Methylenblaus. Deutliche Unterschiede in dieser Zeit zwischen den beiden Gläsern sind für die Anwesenheit von Penicillin beweisend. 0,01 Einheiten je Milliliter können auf diese Weise noch erkannt werden. — *Saure Molkereierzeugnisse* (Buttermilch, Joghurt, saurer Rahm). 30 ml werden mit 10%iger Natronlauge auf p_H 6,8 gebracht. Der Test wird dann wie bei Milch durchgeführt. Für derartige Erzeugnisse wird außerdem auch noch eine Methode zur Extraktion des Penicillins angegeben, die im Prinzip mit der nachstehend angeführten übereinstimmt. — *Bei Käse* wird so verfahren, daß 100 g in 900 ml 0,1 n Sodalösung mittels eines Mixgerätes emulgiert werden. Die Emulsion wird mit Schwefelsäure angesäuert (p_H 4,0—4,5) und durch ein Tuch filtriert. Zum Filtrat fügt man 100 ml kolloidaler Eisenhydroxydlösung. Nach Filtrieren durch ein Papierfilter wird das Filtrat in Eiswasser gekühlt und mit Schwefelsäure auf p_H 2—3 eingestellt. Das Filtrat wird dann mit 500 ml Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird mit 500 ml schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und dann auf 2 ml eingeengt. Diese Menge wird mit 30 ml Magermilch vermischt. Nach Einstellen des p_H-Werts auf 6,8 mit Natronlauge wird der Äther durch leichtes Erhitzen ausgetrieben. Der Test wird dann wie bei Milch angegeben ausgeführt. L. Acker

Bei der Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokolade geht P. Raymond[4] in folgender Weise vor: Für die Saccharosebestimmung wird die polari-

[1] Milchwissenschaft **10**, 360—363 (1955). Bds.-Anst. Milchwirtsch., Kiel.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 118, 123 (1952); **44**, 192 (1953); vgl. auch J. Deshusses und P. Desbaumes, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 501 (1952); vgl. diese Z. **143**, 150 (1950).

[3] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **9**, 158—164 (1955) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Nederl. Inst. voor Zuivelonderzoek (N. I. Z. O.), Ede (Holland).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 246—250 (1955). N. V. P. de Gruyter en Zoon, Bois-le-Duc (Holland).

metrische Methode von Borghi (polarimetrische Messung vor und nach Inversion) empfohlen, allerdings mit der Abänderung, daß an Stelle von Bleiacetat mit den Carrezschen Lösungen geklärt wird und daß die enzymatische Hydrolyse durch eine Säurebehandlung (10minutiges Erhitzen auf 70° C in Gegenwart von 25%iger Salzsäure) ersetzt wird. Für die Lactosebestimmung wird die Methode von M. Potterat und H. Eschmann[1] herangezogen, bei der an Stelle der Fehlingschen Lösungen eine alkalische komplexonhaltige Kupfersalzlösung verwendet und die ausgeschiedene Menge an Cu_2O nach Auflösen in Salpetersäure komplexometrisch erfaßt wird. L. Acker

Zur Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffeeaufgüssen modifiziert G. Böger[2] die Methode nach Pritzker und Jungkunz[3]. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung des Coffeins in gemahlenem Kaffee (Korngröße nicht über 1 mm) werden 5 oder 10 g Substanz nach Zusatz von 5 bzw. 10 ml 10%igem Ammoniak zunächst ½—1 Std bedeckt stehengelassen, dann wird nach Zugabe von 100 ml Chloroform 1 Std am Rückflußkühler extrahiert. Nachdem filtriert und mit Chloroform nachgespült worden ist, wird das Chloroform vom Extrakt abdestilliert. Es wird 15 min bei 105° C getrocknet und dann werden zum Rückstand 80 ml heißes Wasser und nach Abkühlen auf 20° C 20 ml 1%ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Nach nochmaligem 15 min langem Stehen werden ungefähr 10 ml einer Wasserstoffperoxyd-Eisessiglösung (3%ige Wasserstoffperoxydlösung, die auf 100 ml 1 g Eisessig enthält) bis zur Entfärbung der Lösung zugegeben und das Gemisch mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach weiterem 2—3maligem Ausschütteln werden die vereinigten Extrakte vom Chloroform befreit und das Rohcoffein ½ Std bei 105° C getrocknet. Zur Ermittlung des Reincoffeingehaltes, der zur einwandfreien Bestimmung erforderlich ist, wird eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl durchgeführt mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Perchlorsäure als Aufschlußflüssigkeit (20 ml Schwefelsäure und 8 Tr. Perchlorsäure) und p-Nitrophenol als Indicator bei einer Vorlage von 25 ml 0,1 n Schwefelsäure. Als Faktor zur Berechnung wird 0,004853 angegeben. — Bei der Untersuchung von Kaffeeaufguß werden 50 bzw. 100 ml der Probe auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 8 ml 10%igem Ammoniak aufgenommen. Man extrahiert, nachdem mit 4 ml Ammoniak und 100 ml Chloroform nachgespült wurde, 1 Std am Rückfluß und destilliert nach Abtrennen der Chloroformschicht vom Chloroform ab. Der Rückstand wird in 80 ml heißem Wasser gelöst und wie oben weiter verfahren. Doris Heiligmann

Über den Nachweis der Abstammung von Fleisch in Wurstwaren mit Hilfe eines Antiserums berichten O. Bonnand und J.-P. Thiery[4]. Die Methode erlaubt bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen eine annähernde Bestimmung der Menge und der Art des Fleisches. Das Ausgangsserum, das durch Hydrolyse der Substanz erhalten wird, sollte nicht mehr als 1 g/l Albumin und ungefähr 5—8‰ NaCl enthalten. Verff. beschreiben die Herstellung des Antiserums aus Kaninchenblut. Doris Heiligmann

Nachweis von Fischbotulismus. A. Behre[5] diskutiert in einer ausführlichen Arbeit den Einfluß verschiedener Außenfaktoren wie Raumtemperatur des Betriebs-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 312, 329 (1954); vgl. diese Z. **150**, 40 (1956).

[2] Pharmazie **10**, 541—543 (1955). Halle/S., Fischer-v.-Erlach-Str.,

[3] Z. Unters. Lebensmittel **51**, 100 (1926); vgl. diese Z. **72**, 395 (1927).

[4] Ann. Falsificat. Fraudes **48**, 163—164 (1955).

[5] Dtsch. Lebensmittel-Rsch. **51**, 83—84, 117—120, 139—144, 163—168 (1955).

raumes, Kühlung der Ware, ferner die Abhängigkeit vom Säure- und Salzgehalt des Kochbades und vom p_H-Wert auf die Entstehung von Botulismus. Durch zahlreiche Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß sich der p_H-Wert im Geleeaufguß und im Heringsfleisch, unabhängig vom Essigsäuregehalt des Kochbades, auf 4,7—5,0, bei Bismarkheringen auf 4,0—4,3 einstellt. Für eine einwandfreie Beurteilung empfiehlt Verf. einen Nachweis sowohl in der Ware als auch im erkrankten Körper. DORIS HEILIGMANN

Über die Bestimmung der Alterung von Fischen mittels jodometrischer Titration hat H. TRUTTWIN[1] bereits früher Untersuchungen angestellt, die er jetzt auf Fettfische (Strömling, Hering und Lachs) ausdehnt[2]. Die Arbeitsweise bleibt dabei grundsätzlich die gleiche. Das feinverteilte Fischfleisch wird jedoch nicht wie bisher in 50 ml Wasser allein, sondern unter Hinzufügen von Aceton (42 ml Wasser + 8 ml Aceton) suspendiert. Dadurch wird ein glatterer Reaktionsverlauf bei gleich guter Feststellung der Umschlagsfarbe (diesmal mit 1,5 ml 1%iger Stärkelösung) erzielt. Beim Strömling soll die Grenze der Genußtauglichkeit bei einem Verbrauch von etwa 15 ml Jodlösung liegen, beim fetten Hering bei 18 ml und beim Lachs bei etwa 16—17 ml. Beim Salzhering liegt mit etwa 26 ml Jodlösung der Grenzwert der Genußtauglichkeit am höchsten, was darauf zurückzuführen ist, daß der Einfluß des Kochsalzes die Proteinzersetzung hemmt. K. MACHNER

Zur schnellen serienmäßigen Bestimmung von Glutaminsäure (Gs), Asparaginsäure (As) und γ-Aminobuttersäure (Abs) in Rübenmelasse geben F. SCHNEIDER, E. REINEFELD und H. MÜLLER[3] eine Methode an, die auf elektrophoretischer Trennung und photometrischer Auswertung der Ninhydrinflecken beruht. Die Verff. benutzten die Elektrophoreseanordnung von TH. WIELAND und E. FISCHER[4] und arbeiten mit einem 0,2 n Acetatpuffer von p_H 3,8. Die Trennung ist nach 2—2,5 Std auf Whatman-Papier Nr. 1 (28 × 4 cm) bei ~ 10 V/cm und 1—2 Milliamp. beendet. Die bei 90° C getrockneten Streifen werden durch eine Ninhydrinlösung gezogen, die 1% frisch umkristallisiertes Ninhydrin in 96%igem Äthanol + 0,1% krist. Zinn(II)-chlorid enthält. Nach Abtropfen wird waagerecht im Trockenschrank in wasserdampfgesättigter Atmosphäre bei 90° C getrocknet. Die Auswertung erfolgt mit Grünfilter Schott VG 9, Dicke 2 mm. (Durchläßigkeitsmaximum 505 mμ) Da die Banden weit auseinander liegen, überschneiden sich die GAUSSschen Kurven nicht, so daß ohne graphische Auswertung die Summe der Extinktionen den Wert ergibt. Gs und As lassen sich direkt in Melasse bestimmen, bei Abs stört der hohe Salzgehalt, der elektrolytisch nach T. ASTRUP, E. OLSEN und A. STAGE[5] beseitigt wird. Der mittlere Fehler in Prozent beträgt bei 0,015 ml Ausgangslösung für Gs ± 1,7, bei 0,020 ml Ausgangslösung für As ± 1,6, bei 0,010 ml Ausgangslösung für Abs ± 2,4. E. MÜLLER-Würzburg

Vitamine. *Tabellen zur schnellen Berechnung der* MORTON-STUBBS-*Korrektur bei der Vitamin A-Bestimmung* gibt A. R. ROGERS[6] an. Die in der US-Pharmacopoeia für die Bestimmung von Vitamin A-Alkohol in Isopropanol angegebene Korrektionsformel lautet: $E_{korr.} = 7\ (E_{325} - 0{,}375\ E_{310} - 0{,}625 E_{334})$. Diese Gleichung

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 275 (1953); **99**, 461 (1954); vgl. diese Z. **145**, 140 (1955); **147**, 289 (1955).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **102**, 426—429 (1955). Tierärztliche Hochsch. Stockholm (Schweden).

[3] Biochem. Z. **327**, 189—194 (1955). Techn. Hochsch. Braunschweig.

[4] Naturwissenschaften **35**, 29 (1948).

[5] Acta. chem. scand. (Kopenhagen) **5**, 1343 (1951); Chemie-Ing.-Techn. **23**, 71 (1951).

[6] Analyst (London) **80**, 903—906 (1955). Techn. College, Brighton (England).

läßt sich überführen in: $E_{korr.} = 2{,}625\ (E_{325} - E_{310}) + 4{,}375\ (E_{325} - E_{334})$. Da 1900 der für Vitamin A-Alkohol allgemein anerkannte Umwandlungsfaktor für $E\ {}^{1\%}_{1\,cm}$ (Cyclohexan oder Isopropanol) in Einheiten je Gramm ist, errechnet sich die Aktivität in Einheiten je Gramm $= 1900 \cdot E_{korr.}/(L \cdot C)$, wo L die Länge der absorbierenden Schicht und C die Konzentration in Gramm/100 ml bedeuten. Nach Einsetzung von $E_{korr.}$ aus der zweiten Gleichung folgt dann: Aktivität in Einheiten je Gramm $= 4987{,}5\ (E_{325} - E_{310}) + 8312{,}5\ (E_{325} - E_{334})/(L \cdot C)$. — Verf. hat nun Tabellen aufgestellt, aus denen für die Differenzen $E_{325} - E_{310}$ und $E_{325} - E_{334}$ gleich die entsprechenden Produkte abzulesen sind, wodurch sich die Berechnung sehr vereinfacht. Zugleich sind auch Tabellen angegeben, die auf die etwas modifizierten Korrektionsgleichungen der Internationalen und der Britischen Pharmakopöe (basierend auf Extinktionsbestimmungen bei etwas anderen Wellenlängen) zugeschnitten sind.

Zur Bestimmung von Vitamin A in natürlichen Erzeugnissen und besonders in Kabeljauleberölen äußern sich R. A. Morton und F. Bro-Rasmussen[1]. Zur Verbesserung der *spektrophotometrischen Methode* ist die Ausschaltung der störenden Absorption notwendig. Das Problem der Entfernung der störenden Stoffe ohne Verluste an Vitamin A ist noch nicht gelöst. Die andere Möglichkeit, die störende Absorption durch Korrektur nach Morton und Stubbs auszuschalten, beruht auf der Annahme, daß diese im Bereich zwischen 310 und 340 mμ linear verläuft und daß das Absorptionsspektrum von reinstem Vitamin A mit den in der Substanz vorliegenden vitamin A-aktiven Substanzen übereinstimmt. Diese Voraussetzungen sind für Fischleberöle nicht mehr erfüllt, da diese neben all-trans Vitamin A noch Neovitamin A und Vitamin A_2 enthalten, deren Absorptionskurven voneinander verschieden sind. Die Korrektionsmethode kann also nur einen angenäherten Wert geben. Durch die *$SbCl_3$-Methode* können im Unverseifbaren die relativen Anteile an A_1 und A_2 mit Hilfe ihrer Absorptionsmaxima bei 620 und 693 mμ ermittelt werden, die Bestimmung des absoluten Betrages an A_1 ist jedoch wegen des Einflusses gewisser die Farbreaktion störender Stoffe erschwert. Die bisher bekannten Eigenschaften der einzelnen Vitamin A-Alkohole (biologische Aktivität, Extinktion: $E\ {}^{1\%}_{1\,cm}$, Umrechnungsfaktor: biol. Aktivität/$E\ {}^{1\%}_{1\,cm}$) werden angegeben. Aus diesen Werten läßt sich bei Kenntnis des gegenseitigen Verhältnisses der drei vitamin A-aktiven Substanzen, wie es nach dem Verfahren von F. Bro-Rasmussen, W. Hjarde und O. Porotnikoff[2] bestimmt werden kann, die Vitamin A-Wirksamkeit der zu untersuchenden Substanz aus der bei 325 mμ gemessenen Gesamtextinktion berechnen. Beispiele hierfür sowie Tabellen zur Berechnung der Umrechnungsfaktoren bei Kenntnis des gegenseitigen Verhältnisses sind im Original angegeben.

F. Bro-Rasmussen, W. Hjarde und O. Porotnikoff[3] beschreiben *die chromatographische Trennung der vitamin A-aktiven Verbindungen in Kabeljauleberölen.* Die Tatsache, daß die 3 verschiedenen vitamin A-wirksamen Substanzen des Kabeljauleberöles (all-trans Vitamin A, Neovitamin A und Vitamin A_2) sich in ihrer Aktivität unterscheiden, erschwert die Bestimmung der Gesamtaktivität von Vitamin A in derartigen Erzeugnissen. Zu ihrer genauen Ermittlung ist die Kenntnis des Verhältnisses, in dem die 3 Verbindungen vorkommen, erforderlich. Das

[1] Analyst (London) **80**, 410—418 (1955). Univ. Liverpool (England) und Statens Vitamin-Lab., Kopenhagen (Dänemark).

[2] Analyst (London) **80**, 418 (1955); siehe das folgende Referat.

[3] Analyst (London) **80**, 418—428 (1955). Statens Vit.-Lab., Kopenhagen (Dänemark).

Verfahren, nach dem die Trennung möglich ist, geht vom Unverseifbaren aus, das nach W. HJARDE[1] gewonnen wird. Als Adsorptionsmittel dient Dicalciumphosphat, das auf folgende Weise aktiviert wird. 100 g werden in einer Lösung von Dinatriumphosphat (5 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 800 ml Wasser) 15 min im Sieden gehalten. Nach Abkühlen wird das Dicalciumphosphat filtriert, mit 500 ml Wasser gewaschen und bei 110° C wenigstens 2 Tage lang getrocknet. Dann bleibt es 24 Std über gesättigter KSCN-Lösung (einer 50%igen relativen Luftfeuchtigkeit entsprechend) stehen. Es wird dann im Mörser pulverisiert und durch ein feines Drahtsieb (45 gauge) abgesiebt. Die Chromatographie erfolgt in einer Säule von 500 mm Länge und 30 mm Durchmesser. Als Elutionsmittel wird ein Petroläther-Äthergemisch (16 : 1) verwendet. Es werden jeweils 15 ml-Fraktionen aufgefangen, deren Extinktion bei 325 mμ gemessen wird. Aus den einzelnen Fraktionen werden die Anteile der verschiedenen Vitamin A-Alkohole an der Gesamtintensität und ihre gegenseitigen Relationen errechnet. Bei diesem Verfahren gehen 10% der Gesamtaktivität verloren. L. ACKER

Papierchromatographische Bestimmung von Thiamin und Riboflavin in Multivitaminpräparaten. Thiamin und Riboflavin können nach K. V. GIRI und S. BALAKRISHNAN[2] auf Ringpapierchromatogrammen auch neben weiteren Vitaminen gut erkannt und bestimmt werden, wenn Whatman Nr. 1-Rundfilter von 18 oder 24 cm Durchmesser und zur Entwicklung die leichte Schicht einer Mischung aus 1-Butanol, Eisessig und Wasser im Verhältnis 4:1:5 verwendet werden. In 0,02%iger Lösung kreisförmig aufgebrachtes Thiamin wird vor dem Entwickeln mit Bromcyan in Thiochrom umgewandelt. Im ultravioletten Licht betrachtet erscheint Thiochrom als blau, Riboflavin als grün fluorescierende Zone, letztere mit kleinerem R_f-Wert. Die ausgeschnittenen Zonen werden mit 6 ml Wasser extrahiert und zur quantitativen Bestimmung im Klett-Fluorimeter mit Eichproben verglichen. Blindproben sind erforderlich. Für beide Vitamine verlaufen die Eichkurven zwischen 0,56 und 2,24 μg linear. Das Verfahren ist auch bei der Bestimmung beider Vitamine in Multivitaminpräparaten (Tabletten und Kapseln) verwendbar, der Fehler liegt dann bei 10%. K. CRUSE

Die polarographische Bestimmung des Riboflavin- und Thiamingehaltes von Lebensmitteln führen E. KEVEI, M. KISZEL und M. SIMEK[3] nach vorangegangener Anreicherung und Befreiung der Lösung von Fremdstoffen auf Grund ihrer Reduzierbarkeit an der tropfenden Quecksilberkathode aus. — *Bestimmung von Riboflavin.* 30—100 g der Substanz werden mit 10—50 ml 0,1 n Salzsäure durchfeuchtet und mit so viel heißem Wasser verrührt, daß eine dünne Paste entsteht. Diese wird auf dem kochenden Wasserbad 90—120 min erwärmt, dann mit TAKA-Diastase (0,5—2 g in 50 ml Acetatpuffer von p_H 4,5: 66,938 g wasserfreies Natriumacetat und 54,4 g Eisessig in je 1000 ml Wasser gelöst und 1 : 1 vermischt) versetzt und im Thermostaten bei 40° C zwecks Freisetzen des als phosphorsaurer Ester gebundenen Vitamins — bei der Untersuchung von Hefe und Gemüsen 2 Std, bei tierischen Substanzen 16 Std — nach tüchtigem Rühren belassen. Die erhaltene Suspension wird durch Zentrifugieren vom Ungelösten befreit, das Sediment mit Wasser in der Zentrifuge 2—3mal ausgewaschen, die 120—150 ml betragende Lösung mit basischer Bleiacetatlösung versetzt, der Überschuß mit gesättigter Dinatriumhydrogenphosphatlösung gefällt und zentrifugiert. Die blanke Lösung wird mit

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 628 (1950); vgl. diese Z. **133**, 387 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1178—1180 (1955). Indian Inst. Sci. Bangalore (Indien).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 345—363 (1955). Forsch.Inst. Konserven, Fleisch und Kälteindustrie, Budapest (Ungarn).

mit Essigsäure und Kaliumchloridlösung aktivierten 2 g Fullererde 10 min kräftig geschüttelt, dann zentrifugiert. Die Fullererde adsorbiert Riboflavin vollständig. Da Bleispuren bei der polarographischen Bestimmung stören würden, wird der Adsorbent mit heißer 0,1 n Salzsäure und heißem Wasser (70—80° C) gewaschen. Das Riboflavin kann dann mit 80%iger Acetonlösung von 50° C durch mehrmaliges kräftiges Schütteln mit erneuten Acetonanteilen eluiert werden. Die erhaltene Lösung wird von der Fullererde durch Zentrifugieren getrennt, dem Vitamingehalt entsprechend am Wasserbad auf 7—17 ml eingeengt und mit 25%igem Aceton auf 10 oder 20 ml ergänzt. 5 ml dieser Lösung werden mit 2 ml Phosphatpuffer p_H 7,5 (0,0667 m Dinatriumhydrogenphosphat- und 0,0667 m Kaliumdihydrogenphosphatlösung im Verhältnis 85 : 15 vermischt), 0,5 ml gesättigter Kaliumchloridlösung, und falls die Lösung gegen Methylrot sauer wäre, mit 0,1 ml 1 n Kalilauge versetzt. Zur polarographischen Bestimmung wird eine Heyrovský-Zelle mit Stickstoffspülung verwendet, im Spannungsintervall von —0,2 bis —0,7 Volt bei einer Riboflavinkonzentration von 100—500 μg mit der Empfindlichkeit 1/10, bei 50—250 μg mit der Empfindlichkeit 1/5 gemessen. Das Halbstufenpotential beträgt —0,57 Volt. Der freie Riboflavingehalt wird in gleicher Weise bestimmt, doch ohne Anwendung von Taka-Diastase. Aus dem Unterschied der beiden Werte ergibt sich das gebundene Riboflavin. — *Zur Thiaminbestimmung* werden 40—100 g Substanz mit 10—40 ml 0,1 n Salzsäure und 50—100 ml 80%igem Äthanol 1½ Std unter Rückfluß extrahiert, der kalte Extrakt mit 50 ml Taka-Diastase im Acetatpuffer versetzt und bei 40° C im Thermostaten 2 Std belassen. Das nach Zentrifugieren verbliebene Sediment wird dreimal mit 50%igem Äthanol gewaschen und wie früher beschrieben geklärt. Die Lösung wird 3—4 mal mit 0,75 g analog der Fullererde aktivierter Holzkohle „Polipag" 10 min kräftig geschüttelt und zentrifugiert. Thiamin wird nach Waschen der Holzkohle mit 40—50° C warmem Wasser durch aufeinanderfolgendes Schütteln mit 5 ml 0,2 n Salzsäure, 5 ml 0,1 n Salzsäure und zweimal mit je 5 ml 25%igem Äthanol eluiert, wobei jedesmal zentrifugiert wird. 90% des vorhandenen Thiamins gehen dabei in Lösung. Die Lösung wird filtriert und mit 1 n Kalilauge gegen Methylrot neutralisiert. Zum Polarographieren werden 5 ml der Lösung mit 2 ml Acetatpuffer p_H 6,2 (1 n Natriumacetatlösung in 1,0 n Essigsäurelösung im Verhältnis 32 : 1), einer bestimmten Menge 1,0 n Kalilauge, 0,5 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 0,5 ml Emulsificator (0,5%ige Lösung von Ammonium-butylnaphthylsulfonat, frisch bereitet) vermischt und mit Wasser auf 10 ml ergänzt. In der Heyrovský-Zelle im Stickstoffstrom wird die Messung im Spannungsintervall von —0,9 bis —1,6 Volt mit der Empfindlichkeit 1/15 vollzogen, wenn der Thiamingehalt weniger als 50 μg beträgt. Das Halbstufenpotential beträgt —1,34 Volt. J. Plank

Eine Analyse von Vitamin B_{12} mit Hilfe der Gegenstromverteilung beschreiben W. J. Mader und R. G. Johl[1]. Bei der Herstellung von Vitamin B_{12} fallen Verbindungen an, die den Cobalaminen ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch und auch nicht durch Cyanidbehandlung in Cyanocobalamin überführbar sind. Diese Substanzen verhalten sich bei mikrobiologischen und spektrophotometrischen Bestimmungen ähnlich wie Vitamin B_{12}, ohne aber Vitamin B_{12}-Wirksamkeit zu besitzen, so daß die quantitative Erfassung derartiger Verunreinigungen in Handelspräparaten bzw. die Prüfung von deren Reinheit von Wichtigkeit ist. Das angegebene Verfahren, das diesem Zwecke dient, führt zunächst die Cobalamine in der zu untersuchenden Substanz in Cyanocobalamin über. Dann werden mit Kresol-Tetrachlorkohlenstoffmischung (1 : 1) und darauf mit Butanol die Cyanocobalamine und cobalaminähnlichen Substanzen ausgeschüttelt und schließlich in wäßrige Lösung

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 577—579 (1955).

übergeführt. Es folgt nun eine einfache Gegenstromverteilung in 8 Zentrifugengläsern zwischen wassergesättigtem Benzylalkohol und benzylalkoholgesättigtem Wasser. Dabei werden zuerst 5 ml der wäßrigen Lösung mit 5 ml Benzylalkohol geschüttelt. Die Benzylalkoholphase wird dann in das Glas 2 übergeführt, das wie die anderen Gläser 5 ml der mit Benzylalkohol gesättigten wäßrigen Phase enthält, während das Glas 1 mit neuen 5 ml Benzylalkohol beschickt wird. Auf diese Weise wandert unter jeweiligem Ausschütteln die Benzylalkoholphase durch die 8 Zentrifugengläser. Daran schließt sich dann eine mikrobiologische oder spektrophotometrische Bestimmung in allen Phasen der 8 Gläser. Aus einer im Original angeführten Tabelle kann der Anteil an Vitamin B_{12} bezogen auf die vorhandene Gesamtmenge ersehen werden, der in den einzelnen Gläsern bei diesem Vorgehen anzutreffen ist. Unter der Annahme, daß die im Glas 4 vorgefundene Menge lediglich aus Vitamin B_{12} besteht, lassen sich danach auch die in den anderen Gläsern zu erwartenden Mengen an reinem Vitamin B_{12} errechnen. Die Differenz zwischen dieser und der mikrobiologisch oder spektrophotometrisch bestimmten Menge ergibt die cobalaminartigen Verunreinigungen. Die Übereinstimmung der auf diese Weise bestimmten B_{12}-Werte mit den nach der Tracer-Methode[1] erhaltenen (die als die genaueste und spezifischste angesehen wird) ist sehr gut.

Eine neue titrimetrische Bestimmung von Vitamin C mittels N-Bromsuccinimid geben M. Z. Barakat, M. F. Abd El-Wahab und M. M. El-Sadr[2] an. Nach ihren Untersuchungen ist die von ihnen erstmalig zur maßanalytischen Bestimmung benutzte Oxydation der Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure mit Hilfe von N-Bromsuccinimid stöchiometrisch. Bei Zugabe von KJ und Stärkelösung kann der Endpunkt sehr scharf erkannt werden. Zucker, Diketogulonsäure, Reduktone und Reduktinsäure, Formaldehyd, Aceton und zahlreiche andere untersuchte Substanzen stören nicht, da ihre Oxydation wesentlich langsamer verläuft. Die einzigen Stoffe, die oxydiert werden, bevor Jod in essigsaurer Lösung aus KJ freigemacht wird, sind Sulfite, Sulfide, Thiosulfat und Thioharnstoff. 7 μg Ascorbinsäure/ml können auf $\pm$ 2% genau bestimmt werden. — *Zur Vitamin C-Bestimmung in pharmazeutischen Lösungen* wird ein bekanntes Volumen so weit verdünnt, daß 5 ml 0,5—10 mg Vitamin C enthalten. 5 ml dieser Lösung werden genau abgemessen und in einem 25—50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 4%iger KJ-Lösung, 2 ml 3%iger Essigsäure und 2 Tropfen Stärkelösung versetzt. Man läßt dann 0,1%ige N-Bromsuccinimidlösung tropfenweise bis zum Erreichen des Endpunktes zulaufen. — *Zu Bestimmungen in Blut oder Plasma* werden 5 ml Oxalatblut oder Plasma tropfenweise unter Umschütteln zu 5 ml 20%iger Trichloressigsäurelösung in einem 25 ml-Zentrifugenglas gegeben. Die Suspension wird nach 5minutigem Stehen zentrifugiert. Die klare überstehende Lösung wird filtriert, 5 ml des Filtrats werden mit 0,001%iger N-Bromsuccinimidlösung titriert nach Zugabe der gleichen Reagentien wie oben. — Bei der *Bestimmung in Früchten* wie Orangen, Citronen, Melonen und dgl. werden die Früchte ausgepreßt, der Fruchtsaft wird unmittelbar in 20%iger Trichloressigsäure aufgefangen in einer Menge, die so bemessen ist, daß der Fruchtsaft dadurch auf das Doppelte verdünnt wird. Nach dem Filtrieren wird die Bestimmung in einem bekannten Volumen des klaren Filtrats mit einer 0,01%igen N-Bromsuccinimidlösung ausgeführt. Zur Berechnung dient folgende Gleichung: Ascorbinsäuregehalt $= V \times C \times 176/178$ (mg oder μg), worin V = Volumen der verbrauchten N-Bromsuccinimidlösung, C = Gehalt dieser Lösung in Milligramm oder μg/ml ist.

[1] Bacher, F. A., A. E. Boley and C. E. Shonk: Analyt. Chemistry **26**, 1146 (1954); vgl. diese Z. **147**, 296 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 536—540 (1955). Fac. Med. Abbassia, Cairo (Ägypten).

H. Schmidt und Hj. Staudinger[1] bedienen sich zur *papierchromatographischen Bestimmung von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure* im wesentlichen des Verfahrens von W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt[2]. Für die Bestimmung der Ascorbinsäure allein ersetzen sie das von diesen Verff. angegebene Schutzgas H_2S durch CO_2, wobei die Operationen im Dunkeln vorgenommen werden. Das Trocknen der aufgetragenen Ascorbinsäureflecken soll in der Chromatographierkammer selbst erfolgen, das Fließmittel läßt man erst 15—30 min nach Einhängen des Papieres einlaufen. Die Chromatographie ist nach 5 Std beendet. Die Chromatogramme werden 30 min bei Zimmertemperatur im Dunkeln getrocknet. Das Sichtbarmachen der Ascorbinsäureflecken auf den Leitchromatogrammen erfolgt durch Kontaktphotographie unter Verwendung einer UV-Lampe. — Der *qualitative Nachweis* erfolgt so, daß die mit Hilfe des Leitchromatogramms ausgeschnittenen, der Ascorbinsäure zukommenden Flecken einmal mit Wasser und einmal mit 0,1 n Oxalsäure extrahiert werden und die Absorptionsspektren diese Extrakte zwischen 230 und 300 mμ aufgenommen werden. Die Tatsache, daß das Absorptionsmaximum in saurer Lösung (p_H 2—3) bei 245 mμ und in neutraler Lösung bei 265 mμ liegt, dient zur Identifizierung. Für die *quantitative Bestimmung* extrahiert man die die Ascorbinsäure enthaltenden Flecken im Reagensglas mit 1 ml 0,1 n Oxalsäure, verdünnt nach 20 min mit 5 ml bidest. Wasser und mißt dann in einer 2 cm-Küvette die Extinktion im Spektralphotometer bei 245 mμ. — Bei der Bestimmung der Dehydroascorbinsäure ist zu beachten, daß der p_H-Wert der Lösungen zwischen p_H 2—3 liegen muß, weil die Dehydroascorbinsäure nur in diesem Bereich relativ beständig ist. Unmittelbar nach dem Auftragen wird das Papier in die Chromatographierkammer eingehängt, die jetzt aber mit H_2S gesättigt ist. Die Dehydroascorbinsäure wird unter diesen Bedingungen innerhalb 30 min quantitativ reduziert. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Fließmittel eingefüllt. — Zur Bereitung eines Gewebeextraktes werden z. B. 3 ml eines Nierenbreies oder -homogenats mit 0,3 ml 18%iger Trichloressigsäure versetzt, der Eiweißniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat wird eingefroren und ist so 2 Tage ohne Ascorbinsäureverluste haltbar.

Eine neue Farbreaktion für D-Vitamine ist von W. I. Lyness und F. W. Quackenbush[3] bekanntgegeben worden. Die Vitamine D_2 und D_3 reagieren mit einem Jod-Äthylendichloridreagens unter Ausbildung einer starken Gelbfärbung (maximale Absorption bei 450 mμ), die durch geringe Zusätze an Quecksilber(II)-p-chlorbenzoat wesentlich verstärkt wird. Dieses Reagens ist hoch spezifisch für D-Vitamine. Cholesterin, Ergosterin, 7-Dehydrocholesterin, Lumisterin, Stigmasterin und Sitosterin zeigen bei 450 mμ keine Absorption. Die mit Vitamin A entstehende Violettfärbung stört allerdings, so daß dessen Entfernung notwendig ist. Die Empfindlichkeit des Reagenses ist geringer als diejenige des $SbCl_3$-Reagenses. Das Reagens wird hergestellt aus Äthylendichlorid, dem 8 mg-% Hg-p-Chlorbenzoat und so viel Jod zugesetzt werden, daß bei 500 mμ eine Extinktion von 0,182 erreicht wird (die Lösung ist etwa 0,20 millimolar an Jod). Eine sorgfältige Reinigung des Äthylendichlorids durch Schütteln mit Schwefelsäure und $NaHCO_3$-Lösung sowie durch Behandlung mit Silicagel ist erforderlich. Zur Messung der Extinktion werden 3,0 ml des Reagenses mit der gleichen Menge der etwa 0,10 millimolaren vitamin D-haltigen Lösung in Äthylendichlorid vermischt. Die Ablesung erfolgt zum Zeitpunkt der höchsten Farbentwicklung, was etwa nach 7 min der Fall ist.

---

[1] Biochem. Z. **326**, 343—349 (1955). Städt. Krankenanstalten, Mannheim.
[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 263 (1953); vgl. diese Z. **143**, 381 (1954).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 1978—1980 (1955). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

Für die quantitative Bestimmung von Vitamin D schlagen F. Holtz, G. Pfennigsdorf und W. Ponsold[1] die prophylaktische Röntgenmethode vor. Die kurative Standardisierungsmethode halten sie wegen der langen Versuchsdauer, bei der sich verschiedene Fehler einschleichen können, für unzweckmäßig. Bei ihrer Methode werden junge Ratten mit einem Gewicht zwischen 35 und 45 g, eingeteilt in Gruppen zu je 11 Tieren, wobei sich die Tiere eines Wurfs in verschiedenen Gruppen befinden, mit der rachitogenen Diät 3143 von McCollum unter Beigabe von rohen Carotten gefüttert und bei einer Temperatur von 25° C gehalten. Die zu prüfende Substanz wird mit Wasser oder Öl (Öl vorher 2 Std auf 200° C erhitzen) oder mit einem vitamin D-freien Pulver, z. B. unbestrahlter Hefe, zerrieben. Diese Substanz wird 14 Tage lang einmal täglich verabreicht, nachdem die Tiere vorher zwei Tage lang lediglich mit der angegebenen Diät gefüttert worden sind. Am 15. Tage erfolgt die Röntgenaufnahme des Tibia-Epiphysenspaltes. Nach dessen Breite wird der Grad der Rachitis beurteilt. Die Auswertung erfolgt vergleichend zwischen den zu prüfenden Substanzen und dem stets mitlaufenden Standard (krist. Vitamin D_2) unter Benützung der Dosiswirkungskurve. Zu deren Festlegung erhalten in jedem Versuch mindestens 3 Gruppen täglich Vitamin D in steigender Dosierung und zwar so, daß durch die niedrigste Dosis nicht unter 30% und durch die höchste nicht mehr als 70% der Tiere vor Rachitis geschützt werden. Es wird dann die Schutzdosis bestimmt, welche die Hälfte der Tiere vor Rachitis schützt (SD_{50}). In einem Vorversuch werden zunächst die zu prüfenden Substanzen in aufsteigender geometrischer Reihe verabreicht, wobei 4—5 Tiere je Dosis angesetzt werden. Im Hauptversuch wird dann zwischen der Dosis, bei der alle Tiere gerade noch rachitisch sind, und zwischen der Dosis, die eben alle schützt, eingeengt. Die Ermittlung der SD_{50} wird dann in der gleichen Weise vorgenommen wie beim Vitamin D-Standard. Die der SD_{50} entsprechende Menge an Vitamin D ist dann aus der Dosiswirkungskurve für Vitamin D zu entnehmen. Da die Verdünnung bekannt ist, ist die weitere Rechnung einfach.

Über eine chemische Vitamin D-Bestimmung mit Zinn(II)-chlorid wird von H. Tschapke und H. Plessing[2] berichtet. Die Lösung von $SnCl_2$ in Acetylchlorid gibt mit Vitamin D_2 und D_3 eine gelbe Färbung, die im Gegensatz zu der mit $SbCl_3$ erhaltenen ein Maximum durchläuft. Mit Vitamin A reagiert $SnCl_2$ unter Blaufärbung; dieses Vitamin muß daher entfernt werden. Cholesterin, 7-Dehydrocholesterin und Ergosterin stören bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nicht. Das Reagens wird bereitet, indem man 0,1 g $SnCl_2$ (p. a.) in einem Schliffglas (16 × 160 ml) mit 10 ml frisch destilliertem Acetylchlorid 1 min lang schüttelt, 1 min stehen läßt und dann durch ein Faltenfilter vom ungelösten Rückstand filtriert. 2 ml der das Vitamin D enthaltenden Lösung werden in ein Schliffglas pipettiert, mit 1 ml des Reagenses versetzt und leicht geschüttelt. Nach 2½ min überführt man in eine 1 cm-Küvette und mißt nach 3 min die Extinktion unter Verwendung des Filters S 50 im Pulfrich-Photometer. Das Maximum der Farbtiefe wird nach 3 min erreicht und bleibt dann bei reinen Vitamin D-Lösungen etwa 6 min konstant. An einigen Beispielen wird die gute Übereinstimmung der nach diesem Verfahren gefundenen Werte mit den mit Hilfe des prophylaktischen Rattentestes ermittelten aufgezeigt. L. Acker

[1] Arzneimittel-Forsch. 5, 557—559 (1955). Univ. Halle.

[2] Naturwissenschaften 42, 417 (1955). Anst. f. Vitaminforsch. u. Vitaminprfg., Potsdam-Rehbrücke.

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine manometrische Methode zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff in Metallen beschreibt B. D. Holt[1]. Der Kohlenstoff wird wie üblich zu CO_2 verbrannt, das in einer capillaren Kühlfalle kondensiert und anschließend wieder vergast wird. Die Mengenbestimmung erfolgt durch Ablesung des Druckes an einem Capillarmanometer. Die verwendete Apparatur ist eine kleine Abänderung des von W. G. Smiley[2] beschriebenen Apparates. Das als Kühlfalle dienende capillare U-Rohr ist in seinem unteren Teil etwas erweitert und mit Glaswolle gefüllt, um eine quantitative Kondensation des Kohlendioxyds sicherzustellen. Durch Verbindung der Kühlfalle mit einem hohlen Glasstopfen von 7,5 ml Fassungsraum kann die Apparatur außer für den normalen Meßbereich (0—400 μg C) auch für einen erweiterten Meßbereich (0—2500 μg C) verwendet werden. Bei 0,1 g Einwaage können so C-Gehalte bis zu 2,5%, bei 1 g Einwaage C-Gehalte bis herab zu 0,001% im Stahl erfaßt werden. 1 μg C entspricht 4 mm Niveaudifferenz am Manometer. Der Zeitbedarf für die Messung beträgt nicht mehr als 2 min. K. Brodersen

Bestimmung von Blei und Thallium in Erzen und Legierungen. I. M. Issa und R. M. Issa[3] haben in Erweiterung früherer Messungen die *potentiometrische Titration von Thallium mit alkalischer Permanganatlösung*[4] auf Proben angewendet, die neben Thallium auch Blei enthalten, dessen Einzelbestimmung nach der gleichen Methode ebenfalls bereits beschrieben wurde[5]. Nach den neuen Versuchen kann die Grenze der Bleibestimmung für reine Bleilösungen von 30 mg auf 0,6 mg herabgedrückt werden, wenn der Permanganatüberschuß statt mit Bleilösung mit Ameisensäure zurücktitriert wird. Ebenso kann die Permanganatreduktion durch Thallium in 1 n Natronlauge durch Zusatz von Barium-Ionen zur verbesserten Thallium(I)-bestimmung verwendet werden, wenn die Thalliumzugabe nur langsam erfolgt und der Permanganatüberschuß durch Ameisensäure zurückgenommen wird. Selbst für 0,9 mg steigt der Fehler dann nicht über 0,55%. Wird die Oxydation einer blei- und thalliumhaltigen Lösung in 0,1 n Natronlauge mit Permanganatlösung verfolgt, so weist die potentiometrische Kurve nur *einen* Potentialsprung auf, trotzdem sich die Oxydationspotentiale um rund 0,3 V unterscheiden. Insbesondere nach Zusatz von NaCl als Katalysator verläuft die Titration jedoch quantitativ ($\pm$ 0,5%). Wird Blei durch Zusatz von Tellursäure oder Sulfat gefällt, so gelingt die Thalliumbestimmung nicht, da die Niederschläge nicht ausreichend schwer löslich sind und die gelösten Anteile oxydiert werden. Thallium kann dann nur genau bestimmt werden, wenn die Probe mehr als 30mg enthält. Andernfalls muß Bleisulfat gefällt und abfiltriert werden, in Ammoniumacetatlösung gelöst und wieder gefällt werden und die Thalliumanalyse in den vereinigten Filtraten vorgenommen werden ($\pm$ 0,4%). K. Cruse

Die Methode zur Sauerstoffbestimmung in Natrium und Natrium-Kalium-Legierungen mit Butylbromid[6] haben L. Silverman und M. Shideler[7] ver-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1500—1501 (1955). Argonne Nat. Lab., Lemont Ill.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 108—114 (1955). Univ. Cairo (Ägypten).

[4] Issa, I. M., and R. M. Issa: Analyst (London) **79**, 771 (1954); vgl. diese Z. **148**, 213 (1955/56).

[5] Issa, I. M., R. M. Issa und A. A. Abdul Azim: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474 (1954); vgl. diese Z. **145**, 61 (1955).

[6] White, J. C., W. J. Ross and R. Rowan jr.: Analyt. Chemistry **26**, 210 (1954); vgl. diese Z. **144**, 210 (1955).

[7] Analyt. Chemistry **27**, 1660—1662 (1955). North American Aviation, Inc., Downey, Calif., (USA).

bessert. Die Verfasser empfehlen, das Aufbrechen der Proben-Glasampulle unter Hexan vorzunehmen und nach Dekantieren der Hauptmenge des Hexans 40% des Flüssigkeitsvolumens an n-Butylbromid zuzugeben. Zur Reinigung des Hexans und des an Stelle von Hexan verwendbaren Decalins, sowie zur Reinigung von Butylbromid schlagen die Verff. eine chromatographische Behandlung in einer Säule von 4,5 cm ∅ und 40 cm Höhe vor, die gefüllt ist mit einer Mischung aus Silicagel und Celite (Kieselgur) im Verhältnis 5 : 1. Man läßt die Flüssigkeiten mit der Geschwindigkeit von etwa 2 Litern je Stunde durch die Säule fließen und fängt über P_2O_5 auf. Die Behandlung muß bei Butylbromid wiederholt werden. Hexan und Decalin bewahrt man über P_2O_5, Butylbromid über aktiviertem Aluminiumoxyd auf. Die flüssigen Natrium-Kalium-Legierungen läßt man zunächst durch Abkühlung erstarren, erhöht die Temperatur langsam und regelt damit die Reaktionsgeschwindigkeit, fügt, nachdem alles Kalium reagiert hat, noch Butylbromid zu und läßt auch das Natrium zu Ende reagieren. In den weiteren Einzelheiten folgen die Verff. der ursprünglichen Methode[1]. K. Brodersen

Über die polarometrische Titration von Antimon in Bunt- und Weißmetall mit Kaliumdichromat berichtet I. Bozsai[2]. In saurer Lösung wird Sb^{III} durch Kaliumdichromat zu Sb^{V} oxydiert und die überschüssige Menge Dichromat mit einer Eisen(II)-sulfatlösung gemessen. Den Endpunkt zeigt das sprunghafte Ansteigen des Diffusionsstromes der rotierenden Platinelektrode an, welche gegen eine gesättigte Kalomelelektrode auf + 1 V polarisiert ist. Cr^{III}, Sb^{V}, Zn, Al, Cu, Ni, Co, Fe^{III}, Sn^{IV}, Pb, Bi, Cd, Mn^{II}, Be, Sulfat, Chlorid, Phosphat stören nicht. Ist Ag zugegen, so werden zwecks Verhinderung des Ausscheidens von Silberchlorid zu 100 ml Lösung 5 ml 2%ige Gummi arabicum-Lösung zugesetzt. Arsen wird am besten als Magnesiumammoniumarsenat entfernt. Die Methode ist auf 1% genau und ist zur Sb-Bestimmung in Kupferlegierungen, bei geeigneter Einwaage zur Bestimmung von 0,001% Antimon, z. B. im Elektrolytkupfer brauchbar. J. Plank

Um Aluminium, Blei und Zink in Bronze oder Messing zu bestimmen, geben J. Kinnunen und B. Merikanto[3] ein *komplexometrisches* Verfahren an, dessen Genauigkeit für die Praxis genügt; Zahlenwerte fehlen leider. Größere Mengen Eisen müssen vorher mit der Quecksilberkathode abgetrennt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 0,25 g Messing oder Bronze löst man in 10 ml Salpetersäure (1 + 1). Nach Zusatz von 0,05 g Amidosulfonsäure kocht man, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Nach dem Abkühlen titriert man das Kupfer jodometrisch mit einer ungefähr 0,08 n Thiosulfatlösung. Zur austitrierten Lösung gibt man weitere 0,5 ml $Na_2S_2O_3$-Lösung und einen gemessenen Überschuß einer 0,04 m Komplexonlösung (30 ml genügen für 25 mg Al), sowie 0,1 g Ascorbinsäure. Nach 1 min Kochzeit fügt man unter dem Abzug 25 ml einer 20%igen KCN-Lösung und 10 ml Ammoniak (D 0,91) zu. Dann titriert man (bei 10° C) den Komplexonüberschuß mit 0,04 m Mangansulfatlösung[4] unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator bis zum Farbumschlag nach Rot zurück. Man erhält so die *Summe des Aluminium-, Mangan- und Bleigehalts.* — Ein Zusatz von 20 ml Triäthanolamin zur austitrierten Lösung setzt nach dem Aufkochen den dem *Aluminium* entsprechenden Komplexon-

[1] White. J. C., W. J. Ross and R. Rowan jr.: Analyt. Chemistry **26**, 210 (1954); vgl. diese Z. **144**, 210 (1955).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 305—308 (1955) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Rákosi Mátyás Metallwerke, Budapest.

[3] Chemist-Analyst **44**, 75—77 (1955). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnl.).

[4] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **44**, 33 (1955); vgl. diese Z. **149**, 137 (1956).

anteil in Freiheit, welchen man in derselben Weise mit der 0,04 m Mangansulfatlösung titriert. — Danach zersetzt man die Bleikomplexonverbindung durch 5 ml 5%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung oder durch 10 ml einer 25%igen alkoholischen 2,3-Dimercapto-1-propanollösung und titriert zur *Bleibestimmung* das freigemachte Komplexon mit 0,005 m Mangansulfatlösung gegen Eriochromschwarz T auf deutliche Rotfärbung. — Zur *Zinkbestimmung* kühlt man die bei der Aluminiumtitration erhaltene Lösung (unter Verzicht auf die Bleibestimmung) ab, setzt 4%iges Formalin zu und titriert mit 0,04 m Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T auf Blau. Beide Zugaben wiederholt man bis zur dauernden Blaufärbung, wobei man insgesamt 35 ml Formalin benötigt. Cadmium wird gegebenenfalls mittitriert. J. Suin de Boutemard

Analyse der Lösungsrückstände von Silberlegierungen. Die bei Behandlung antiker Silberlegierungen mit Salpetersäure verbleibenden Rückstände bestehen im wesentlichen aus Zinnsäure und Gold. In korrodierten Legierungen kann auch etwas AgCl vorhanden sein. Die Analyse dieser Rückstände kann nach E. R. Caley und Ch. D. Oviatt[1] wie folgt ausgeführt werden. — *In Abwesenheit von AgCl* trocknet man den Rückstand in einem gewogenen Porzellantiegel bei 110° C 1 Std und glüht nach Verbrennen des Filters bei 900° C bis zur Gewichtskonstanz. Nach Vermischen mit dem 15fachen Gewicht an gepulvertem, möglichst sublimiertem NH_4J stellt man 15 min in einen auf 475° C geheizten Muffelofen, befeuchtet nach dem Abkühlen mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und glüht bei 900° C bis zur Gewichtskonstanz. Die Gewichtsabnahme ist auf verdampftes SnO_2 zurückzuführen. Der Rückstand wird mit 5 ml konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, mit 5 ml Wasser verdünnt und 4mal mit 5 ml warmem Wasser dekantiert, wodurch Spuren CuO und Fe_2O_3 beseitigt werden. Das ungelöst gebliebene, meist nicht ganz reine Gold wird nach dem Glühen gewogen. Zur genauen Bestimmung löst man die Auswaage in 10 ml kaltem Königswasser, filtriert, wäscht mit warmem Wasser, fügt 2 ml konz. Schwefelsäure zu und dampft bis zur SO_3-Bildung ein. Dann verdünnt man auf 50 ml und reduziert unter Erwärmen und Rühren mit 25 ml gesättigter Oxalsäurelösung. Der Niederschlag wird filtriert, mit warmem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. — *Bei Anwesenheit von AgCl* wird die Probe nur bei 500° C verascht, der Rückstand mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure eingedampft und 15 min unter gelegentlichem Rühren mit 10 ml fast gesättigter NH_4J-Lösung behandelt. Dann wird filtriert, mindestens 6mal mit konzentrierter NH_4J-Lösung und zu dessen Entfernung mit Wasser gewaschen. Der Rückstand auf dem Filter wird zur Bestimmung von SnO_2 und Au wie oben weiterbehandelt. Das Filtrat wird nach Zugabe von 10 ml konz. Schwefelsäure bis zur SO_3-Bildung eingedampft. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt, erwärmt, filtriert, gewaschen und mit verdünnter Salzsäure AgCl gefällt. Zu dem in üblicher Weise bestimmten Ag müssen 0,5 mg als Korrektur addiert werden. Der Fehler beträgt für Ag, Au, Sn, Cu und Fe je 0,1—0,2 mg. H. Pluskal

Die oscillopolarographische Bestimmung von Blei und Cadmium in Zink und seinen Salzen wird von J. Doležal und P. Hofmann[2] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[3] beschrieben. Die Bestimmung erfolgt aus einer Äthylendiamintartrat und Natriumpyrophosphat enthaltenden Lösung nach der Methode der vergleichenden Titration. Gehalte von 0,2 bis 2,5% Blei und 0,1 bis 1,5% Cadmium in metallischem Zink können mit durchschnittlichen Fehlern von 2 bis 7% bestimmt

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1602—1604 (1955). Univ. Columbus, Ohio (USA).

[2] Chem. Listy **49**, 1026—1029 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Doležal, J., u. P. Hofmann: Chem. Listy **49**, 47 (1955); vgl. d. Z. **149**, 397 (1956).

werden. Bei kleineren Gehalten wachsen die Fehler rasch an, bei größeren Gehalten sind die Einwaagen zu verringern. Cu und Fe in den im Zink vorkommenden Gehalten beeinflussen die Bestimmungen nicht. Die zu untersuchende Lösung soll etwa 1 molar in bezug auf Zink sein. 2 ml dieser Lösung werden mit 0,4 ml 2 m $K_4P_2O_7$-Lösung und 4 ml 2 m Äthylendiamintartratlösung versetzt und mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Die Vergleichlösung enthält die gleiche Menge Zinklösung, die frei von Cd und Pb ist, und außerdem die gleichen Zusätze wie oben. In die beiden Gefäße tauchen 2 gleiche Capillaren mit gemeinsamem Quecksilbervorratsgefäß, deren Tropfzeiten mechanisch synchronisiert werden. Nach Verbindung mit dem Oscillographen (oder Polaroskop) wird der Strom so eingestellt, daß die Bilder gleich groß sind. Dann titriert man mit Standardlösungen der zu bestimmenden Metalle, bis die Bilder zur Deckung kommen. H. Kurtenacker

Die Bestimmung von Wasserstoff in Aluminium und Aluminiumlegierungen nach der Lösungsmethode in Brom-Schwefelkohlenstoff haben W. Mannchen und W. Fischer[1] kritisch untersucht. Das von P. E. Chrétien, H. A. Nipper und E. Piwowarski[2] empfohlene Verfahren beruht darauf, daß man die zu untersuchende Probe in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Brom löst, wobei der vorhandene Wasserstoff mit dem Brom Bromwasserstoff bildet. Dieser wird unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln im Stickstoffstrom in vorgelegte $AgNO_3$-Lösung geleitet, wo er sich zu AgBr umsetzt, dessen Auswaage dann in Milliliter Wasserstoff umgerechnet wird. Bei der Überprüfung des Verfahrens erhielten Mannchen und Fischer[1] gut reproduzierbare, aber viel zu hohe Wasserstoffwerte. Die Fehler werden auf geringe Wassergehalte der Reagentien CS_2 und Brom zurückgeführt, die das primär gebildete Aluminiumbromid unter Entwicklung von HBr hydrolytisch spalten. Da die Fehler weder durch Blindwertbestimmungen noch auf andere Art ausgeschaltet werden können, wird das Verfahren von Chrétien u. Mitarb. in seiner jetzigen Form als zur Wasserstoffbestimmung in Aluminium und Aluminiumlegierungen ungeeignet bezeichnet. H. Kurtenacker

Phosphorbestimmung in Silicium. J. A. James und D. H. Richards[3] geben ein Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in Halbleitersilicium mit Hilfe der Aktivierungsanalyse an. — *Arbeitsvorschrift.* Man bestrahlt eine Probe von 0,5 bis 1 g Silicium mit einem Pilefaktor 10 eine Woche lang, läßt 1—2 Tage „abkühlen" und verarbeitet die Substanz wie folgt: Die Probe wird langsam in einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure gelöst, wobei eine bekannte Menge Na_2HPO_4 als Träger zugesetzt wird. Die Heftigkeit der Reaktion wird durch die Salpetersäurezugabe kontrolliert. Wenn die Hauptmenge an Silicium verflüchtigt ist, dampft man auf ein kleines Volumen ein, verjagt die Flußsäure durch Abrauchen mit Perchlorsäure, fügt verdünnte Salzsäure zu und fällt Phosphat als $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$ in üblicher Weise aus. Die Fällung läßt man 24 Std stehen, filtriert dann ab, wäscht, löst in verdünnter Salzsäure und fällt nach Zugabe von Citronensäure neuerlich als $NH_4MgPO_4 \cdot 6\,H_2O$. Man läßt wiederum 24 Std stehen, zentrifugiert ab, überführt den Niederschlag in einen Tiegel, verglüht bei 1100° C zur Gewichtskonstanz und mißt die Aktivität. Als Vergleichsstandards dienen gewogene Proben von rotem Phosphor sowie Na_2HPO_4, die in Quarzampullen eingeschmolzen und unter gleichen Bedingungen bestrahlt werden. Verff. untersuchen Proben von „reinem" Halbleitersilicium nach der beschriebenen Methode und finden Phosphormengen von 2,0 bis

[1] Metall **10**, 191—195 (1956). Bergakad. Freiberg/Sa.
[2] Aluminium-Archiv **23** (1939).
[3] Nature (London) **176**, 1026 (1955). Brit. Thomson Houston Co., Ltd., Rugby.

0,004 ppm. Zu beachten ist bei der Bestrahlung von Si, daß das seltene Isotop ^{30}Si folgende Reaktionen eingeht:

$$^{30}Si\ (n, \gamma)\ ^{31}Si \xrightarrow{\beta^-} {}^{31}P \qquad (t_{1/2} = 2{,}62\ \text{Std}) \tag{I}$$

und

$$^{31}P\ (n, \gamma)\ ^{32}P \xrightarrow{\beta^-} {}^{32}S \qquad (t_{1/2} = 14{,}3\ \text{Tage}). \tag{II}$$

Der Phosphorwert wird daher stets zu hoch ausfallen und muß deshalb korrigiert werden. Dies kann durch Berechnung der auf Grund der Reaktionen I und II auftretenden ^{31}P-Konzentration $C_{^{31}P}$ geschehen, für die gilt:

$$C_{^{31}P} = \frac{6\varphi \cdot \sigma \cdot T \cdot 10^5}{0{,}69\ N} \left\{ \frac{0{,}69\ T_0}{(1 - \exp\,[-0{,}69\ T_0/T]) \cdot T} - 1 \right\};$$

wobei φ = Neutronenfluß in Neutronen je cm^2/sec, σ = (n, γ)-Querschnitt für ^{30}Si in barns (10^{-24} cm^2), T = Halbwertszeit von ^{32}P in Sekunden, T_0 = Bestrahlungsdauer in Sekunden und N = Loschmidtsche Zahl sind. F. Weigel

Die Bestimmung von Antimon, Blei und Zinn in Letternmetall durch *innere Elektrolyse* beschreiben P. Ippoliti und E. Scarano[1]. Es wird die bereits beschriebene Apparatur[2] benutzt. Platten aus Zinn und Blei sowie Aluminiumzylinder dienen als Anoden, Kathode ist stets ein Pt-Zylindernetz. Die Anodenflüssigkeit besteht aus 0,15 n Salzsäure, die 1 m an NaCl ist. Als poröse Gefäße eignen sich Chamberland-Kerzen 1 F-N. P., Typ L 7. — *Arbeitsweise.* Etwa 20 mg der Metallspäne versetzt man mit 20 ml konz. Salzsäure. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung (wobei Sn und Pb in Lösung gehen und Sb zurückbleibt) gibt man etwas $KClO_3$ zu, worauf sich auch Sb auflöst. Zur Lösung fügt man etwas Wasser, Hydroxylaminhydrochlorid bis zum Verschwinden des Chlors und noch einen kleinen Überschuß sowie 30 mg in heißem Wasser gelöste Gelatine. Das Endvolumen muß 80—100 ml betragen. Nun scheidet man mit Sn als Anode (zuerst 15 min bei Raumtemperatur, dann 1 Std bei 60—70° C) das Sb ab. Danach gibt man in die verbleibende Lösung $KClO_3$, erhitzt auf unterhalb 70° C bis zur Cl_2-Entwicklung und bleibenden Gelbfärbung, läßt abkühlen, versetzt mit 5 g Weinsäure, festem NaOH bis zum Verschwinden der Gelbfärbung, einigen Tropfen Methylrotlösung und wieder mit NaOH bis zum Umschlag und mit 2 g Überschuß. Die Lösung soll 12—14 g NaOH enthalten. Dann gibt man Eisessig bis zum Umschlag und 1 ml Überschuß (insgesamt 6 ml) zu, versetzt mit einer Menge salzsaurer Cd-Standardlösung, die etwa 15 mg Cd entspricht (Endvolumen der Lösung 150—180 ml) und scheidet Pb und Cd gemeinsam, mit Al als Anode, ab. Die Abscheidung dauert 75 min; bei einer Anfangstemperatur von 50° C bringt man innerhalb der ersten 15 min zum Sieden, läßt 50 min kochen und dann abkühlen. Von der Auswaage ist die zugesetzte Cd-Menge abzuziehen. Für die Zinnbestimmung löst man eine zweite Einwaage von 50 mg auf, scheidet wie oben beschrieben (jedoch mittels einer Pb-Anode) das Antimon ab, beseitigt mit einer Al-Anode das Blei (einschließlich der in die anodische Zone gewanderten Anteile) und beginnt dann sofort die Abscheidung des Zinns. Hierzu kühlt man auf 50° C ab, gibt 20 ml konz. Salzsäure hinzu (das Gesamtvolumen soll 200 ml betragen) und versieht mit einer frischen Pt-Kathode. Die Abscheidung dauert 1 Std (in 15 min steigert man die Temperatur von 50° C auf etwas unter 70° C und hält dabei für 45 min). — Der mittlere Fehler der Bestimmungen ist bei Einwaagen von 20 mg kleiner als 1%, bei solchen von 50 mg kleiner als 0,4%. H. Freytag

[1] Ann. Chimica **45**, 492—501 (1955). Univ. Rom.

[2] Vgl. Giordani, M., P. Ippoliti und E. Scarano: Ricerca sci. **11**, 2316 (1954).

Eisen, Stahl. J. C. Shyne und E. R. Morgan[1] beschreiben die *Herstellung von Standardproben mit kleinen Borgehalten für die spektrochemische Bestimmung von Bor in Eisen.* Diese Aufgabe ist wegen der wachsenden Bedeutung kleiner B-Gehalte für die technologischen Eigenschaften B-haltiger Stähle wichtig. Bisher wurden die B-Bestimmungen nur bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$ % durchgeführt. Die Verff. behandeln die beim Einschmelzen der Proben in Luft auftretenden Bor-Verluste durch Oxydieren und Nitrieren. Sie vermeiden diese bei ihren Arbeiten dadurch, daß Schmelze und Guß grundsätzlich nur im Vakuum durchgeführt werden. Hierbei dürfen nur Tiegel aus reinem Zirkon benutzt werden, aus denen kein Bor in die Schmelze gelangen kann. Dem geschmolzenen Eisen wird eine entsprechende Menge einer 0,019% Bor enthaltenden Standardprobe zugegeben. Der Guß erfolgt in eine wassergekühlte Kokille zu Barren von 2,5 Zoll ⌀. Um radiale Ausscheidungen zu vermeiden, werden die Barren auf 0,25 Zoll warm gezogen und dann auf $^7/_{32}$ Zoll abgeschliffen. Da bekannt ist, daß Bor in dem bei höheren Temperaturen kubisch-flächenzentrierten Eisen wesentlich schneller diffundiert als in der kubisch-raumzentrierten Form, die unterhalb 910° C stabil ist, wurde die Temperatur beim Warmziehen unter 865° C gehalten. Die Verff. zeigen eine spektrographische Eichkurve, bei der die Meßpunkte für drei in der beschriebenen Weise hergestellte Standardproben von 0,0001, 0,0003 und 0,0006% B ausgezeichnet auf einer Geraden liegen.

Gewissermaßen eine Fortsetzung der vorstehend referierten Arbeit stellt eine Untersuchung von E. F. Runge, L. S. Brooks und F. R. Bryan[2] aus dem gleichen Laboratorium über *die spektrographische Bestimmung von Borspuren in Stahl* dar. Die Verff. schneiden von den Stäbchen der Standardproben etwa 6 mm lange Stücke ab und setzen diese in die Bohrung einer B-freien Graphitelektrode ein, die zur Verminderung der Wärmeableitung ungefähr 8 mm unterhalb ihres oberen Endes auf etwa 3 mm Stärke abgedreht wird. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen bei 250 Volt. Die Verff. untersuchen einen Verdampfungseffekt, durch den die Intensität der Bor-Linie 2497,73 Å innerhalb weniger Sekunden in der Entladung praktisch zum Verschwinden gebracht wird. Zur Analyse werden deshalb ohne vorhergehende Entladung nacheinander die Spektren von vier Proben mit je 20 sec übereinander belichtet. Als Bezugslinie dient die Fe-Linie 2497,82 Å, die von der B-Linie gerade noch getrennt werden kann. Hierzu dient ein Bausch & Lomb Stufengitter gekreuzt mit einem großen Littrow-Quarzspektrographen. Bei $1 \cdot 10^{-4}$ % Bor beträgt der Analysenfehler $\pm$ 30% des Gehaltes, bei $6 \cdot 10^{-4}$ % liegt er bei etwa $\pm$ 10%. Die Auswertung der Spektralaufnahmen erfolgt in der üblichen Weise durch Eichkurven. J. van Calker

Für die Aluminiumbestimmung in Kohlenstoffstählen extrahieren C. Elliot und J. W. Robinson[3] das Eisen mit *Dichlordiäthyläther*. Gegenüber Amylacetat hat dieser Vorzüge; er ist spezifisch schwerer als Wasser, nicht feuergefährlich und schärfer abtrennbar. Nachteilig ist nur das geringe Extraktionsvermögen. Der handelsübliche *ββ'*-Dichlordiäthyläther muß erst destilliert werden, wobei nur die mittlere Fraktion den Reinheitsanforderungen genügt. Nach der Eisenextraktion trennt man Aluminium von störenden Elementen (Cu, Ni, Mn, Co) durch Ammoniak, fällt aus dem wieder gelösten Niederschlag nach Zugabe von Äthylendiamintetraessigsäure restliches Eisen mit Kalilauge und bestimmt schließlich Aluminium gravimetrisch als Oxinat. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g Stahl löst man in

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1542—1543 (1955). Ford Motor Co., Dearborn, Mich.
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1543—1546 (1955).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 235—238 (1955). Post Office Engng. Dptm., Birmingham (England).

konz. Salzsäure, oxydiert mit konz. Salpetersäure, gibt einige Milliliter 40%ige Flußsäure zu und engt bis zur Sirupdicke ein. Danach bringt man das Volumen mit konz. Salzsäure auf 50 ml und schüttelt mit 100 ml Dichloräther aus. Nach Entfernung der unteren, eisenhaltigen Schicht wiederholt man die Extraktion mit zwei weiteren 50 ml-Portionen des Dichloräthers. Die aluminiumhaltige Lösung bringt man gerade bis zur Trockne, löst den Rückstand in 1 ml 5 n Salzsäure, verdünnt auf 10 ml, filtriert etwa abgeschiedene Kieselsäureflocken ab und wäscht mit 5%iger Salzsäure aus. Nach Verdünnen auf 50 ml gibt man 2—3 g Ammoniumchlorid zu und fällt Aluminium kochend heiß mit Ammoniak in geringem Überschuß. Den nach 5 min abfiltrierten und mit einer 1%igen Ammoniumchloridlösung ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure, verkocht den Säureüberschuß, bringt das Volumen auf ungefähr 10 ml, versetzt mit 5 ml einer 0,2 m KomplexonIII-lösung und stellt mit 2 n Kalilauge p_H 11 ein (Universalindicator). Man kocht auf, gibt einige Tr. Perhydrol zu und filtriert nach Erkalten den Eisen-Manganniederschlag ab, den man mit 1%iger Kaliumchloridlösung auswäscht. Das neutralisierte Filtrat engt man auf etwa 20 ml ein, gibt bei 60° C Oxinlösung (s. u.) bis zum Auftreten einer Gelbfärbung zu und neutralisiert dann mit 30%iger Essigsäure. Hat man das Aluminiumoxinat 10 min bei 60° C absitzen lassen, filtriert man es durch einen Filtertiegel G 4, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet bei 102—220° C und wägt. — Modellversuche zeigen für 0,01—0,6% Al eine befriedigende Genauigkeit. — *Oxinlösung.* Man löst 1 g 8-Oxychinolin in 2 n Essigsäure zu 50 ml und gießt diese Lösung *langsam* in 50 ml Ammoniak (1 + 1) von 70° C.

J. Suin de Boutemard

H. Krapp[1] beschreibt mehrere Methoden zur *Bestimmung der Seltenen Erden im Stahl.* Die Seltenen Erden werden den Stählen in Form von „Cer-Mischmetall" zugesetzt, das neben 50—52% Ce verschiedene Anteile an La, Nd, Cp, Sm usw. enthält. Man begnügt sich meist mit der Bestimmung der Summe der Seltenen Erden. Bei Heizleiterlegierungen besteht aber auch Interesse für das Mengenverhältnis von Cer zu Lanthan, das nach dem unten angeführten Verfahren von A. L. Sloan[2] ermittelt werden kann. *1. Verfahren* (vom Verfasser abgeändert). Man löst 2 g Probe (mit mehr als 0,3% an Seltenen Erden) in Königswasser, scheidet Kieselsäure (und Wolframsäure) durch Abrauchen mit Salzsäure ab, nimmt mit Wasser auf und filtriert. Aus dem Filtrat wird die Hauptmenge Eisen durch Ausschütteln mit Äther entfernt. In der zurückbleidenden Lösung oxydiert man Chrom mit rauchender Salpetersäure (D 1,52) und $KClO_3$ zu Chromat und fällt Fe, Mn und Seltene Erden mit Ammoniak. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Citronensäure versetzt, ammoniakalisch gemacht und zur Fällung von Fe, Mn (und gegebenenfalls Ni) mit H_2S behandelt. Man filtriert, wäscht mit H_2S-haltigem Wasser und vertreibt aus dem Filtrat den Schwefelwasserstoff durch Ansäuern und Kochen. Zur Abscheidung der Seltenen Erden versetzt man mit 2 g festem Ammoniumfluorid, neutralisiert mit Ammoniak und säuert mit 2 Tr. konz. Salzsäure an. Nach 1stündigem Stehen filtriert man, wäscht mit heißem Wasser, glüht bei 800° C und wägt. — *2. Verfahren* (für Proben mit hohem Cr-Gehalt) (vom Verf. abgeändert). Man löst 2 g Probe (mit über 0,3% an Seltenen Erden) in Königswasser, raucht nach Zugabe von 10 ml konz. Schwefelsäure ab, oxydiert Chrom mit Ammoniumperoxydisulfat und Silbernitrat, fällt Fe, Mn und Seltene Erden mit Ammoniak und verfährt weiter wie oben. — *Verfahren von* Sloan. Man arbeitet bis zum Ausäthern des Eisens wie oben, ver-

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 103—105 (1956). Sterkrade.

[2] Sloan, A. L.: Analyse der Seltenen Erden in hochchromhaltigen Nickelstählen. Carpenter Steel Co.

flüchtigt dann das Chrom als Chromylchlorid durch Abrauchen mit Perchlorsäure unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem HCl-Gas, scheidet Ni und die Reste Fe und Cr durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode ab, fällt Mn als Sulfid und scheidet dann die Seltenen Erden mit Oxalsäure ab. Nach 10 Std Absitzen wird der Oxalatniederschlag filtriert und geglüht. Zur Cer-Bestimmung im Rückstand kann man mit Salzsäure lösen, mit Schwefelsäure abrauchen, nach dem Auflösen in Wasser mit Persulfat-Silbernitrat oxydieren und Cer(IV) mit Eisen(II)-sulfatlösung unter Zugabe von Ferroin als Indicator titrieren. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, die geglühten (und gewogenen) Seltenen Erden, die Cerium als CeO_2 enthalten mit KJ und konz. Salzsäure zu erhitzen und im Destillat das freie Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zu titrieren. 1 Ce entspricht 2 Atomen Jod.

Zur photometrischen Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl neben vorhandenem Phosphor verwenden H. Gotô und Y. Kakita[1] die von ihnen festgestellte Tatsache, daß Phosphormolybdänsäure aus 0,1—0,4 n schwefelsaurer Lösung mit Amylalkohol (oder auch mit Butanol oder Butylacetat, aber nicht mit Amylacetat) quantitativ ausgeschüttelt werden kann, während Arsenomolybdänsäure quantitativ in der wäßrigen Phase verbleibt. — *Ausführung.* Man löst 0,1—0,5 g Probe in 10—30 ml Salpetersäure (1 : 1), verkocht die Stickoxyde, fügt in der Hitze 2%ige $KMnO_4$-Lösung tropfenweise bis zur bleibenden Rotfärbung zu, kühlt und füllt im Meßkolben auf 250 ml auf. 25 ml dieser Lösung werden mit 3 n NaOH-Lösung neutralisiert und dann mit einem Überschuß von 4 ml 3 n Schwefelsäure versetzt. Hierauf fügt man 7—8 ml 1%iger Ammoniummolybdatlösung zu, verdünnt auf 50 ml, erwärmt etwas zur Beschleunigung der Reaktion und schüttelt nach dem Wiederauskühlen mit je 5 ml Amylalkohol wiederholt aus, bis die organische Schicht nicht mehr gelb gefärbt ist. Die wäßrige Phase wird mit so viel 3 n Schwefelsäure versetzt, daß die Säurekonzentration nach dem Verdünnen auf 100 ml 0,4 n beträgt. Dann gibt man 10 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung hinzu, verdünnt auf 100 ml, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt und mißt die Lichtabsorption bei 729 mμ (Filter S 72 des Pulfrich-Photometers). Zur Aufstellung der Eichkurve (Gerade) dienen Arsensäurelösungen (aus As_2O_3-Lösung durch Oxydation mit Permanganat), die man (ohne Ausschütteln) wie die Analysenprobe behandelt. Bei der Bestimmung von 0,07—0,52% As im Stahl betragen die Fehler etwa 1—6%.

H. Kurtenacker

Eine verbesserte Bariumsulfatmethode zur Bestimmung von Schwefel im Stahl entwickeln B. Bagshawe und A. L. Pill[2], weil die übliche Methode sich bei Anwendung auf Chromstähle als unsicher erweist. Die Verff. führen die Fehler darauf zurück, daß das zum Zerstören überschüssiger Nitrate notwendige Erhitzen nach dem Abrauchen gleichzeitig basische Salze erzeugt, die einen S-Verlust durch Mitfällung veranlassen. Sie verwenden deshalb $NH_2OH \cdot HCl$ zur Reduktion der Nitrate. — *Verfahren.* 1 g (bei > 0,3% S) oder 2 g (bei 0,1—0,3% S) Stahl, bei hohem W-Gehalt 6 g, werden in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas nach Zugabe von 0,1 g KNO_3 und 35 ml konz. Salpetersäure unter Rühren mit 50 ml konz. Salzsäure in 5—10 ml-Anteilen versetzt. Man digeriert, bis die Lösung klar ist, und dampft ein, bis der Rückstand eben gerade trocken erscheint. Nach Zugabe von 35 ml konz. Salzsäure erwärmt man bis zum völligen Auflösen, fügt 10 g $NH_2OH \cdot HCl$ zu und engt zuerst schnell und später langsam ein, bis ein halbfester Kristallbrei zurückbleibt, der beim Abkühlen fest wird. Nach Tränken dieses Rückstandes mit 10 ml konz. Salzsäure wird etwas erwärmt, mit 30 ml heißem Wasser

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 7, 294—300 (1956). Res. Inst. for Iron, Steel, and other Metals.

[2] Analyst (London) 80, 796—802 (1955). Brown-Firth Res. Lab., Sheffield (Engld.).

verdünnt und 1—2 min zur vollständigen Extraktion der löslichen Salze gekocht. Nach Abfiltrieren des SiO_2-haltigen Rückstandes wird gut mit mindestens 50 ml verdünnter Salzsäure (0,5 + 99,5) ausgewaschen, im Filtrat das Sulfat durch 20 ml 10%ige $BaCl_2$-Lösung gefällt und eine Stunde auf dem Wasserbad digeriert. Bei weniger als 10 mg $BaSO_4$ wird die Zugabe einer bekannten Menge K_2SO_4 vor der Fällung empfohlen. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht bis zur Fe-Freiheit mit verdünnter $BaCl_2$-Lösung und bis zur Cl^--Freiheit mit Wasser, verascht das Filter zuerst bei tieferer Temperatur und schließlich bei 850° C und wägt als $BaSO_4$ (Faktor 13,74). Eine gleichzeitige Blindprobe wird empfohlen. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei den üblichen S-Gehalten ± 0,002%. H. Pluskal

Zur Bestimmung kleiner Mengen (bis 30 μg) Kobalt in Nickel und Nickeleisenlegierungen benutzt M. Pontet[1] das β-Nitroso-α-naphthol, dessen Kobaltinnerkomplex aus acetat-citratgepufferter Lösung mit Toluol quantitativ extrahiert und im Absorptionsmaximum des Extraktes bei 530 mμ photometriert werden kann. Störendes Eisen wird zuvor aus salzsaurer Lösung mit Isopropyläther ausgeschüttelt. Nickel, Mangan, Kupfer, Chrom, Molybdän, Vanadium, Phosphat und Arsenat stören nicht merklich. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 1 g der Metallprobe in einer geeigneten Säure, dampft zur Trockne, nimmt mit 20 ml Wasser und 40 ml konz. Salzsäure auf und überführt die Lösung mit 20 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure in einen Schüttelzylinder. Dann extrahiert man die Lösung nacheinander mit 60 bzw. 30 ml Isopropyläther, engt die wäßrige Phase ein und oxydiert sie mit 5 ml Salpetersäure (D 1,33) und 10 ml halbkonz. Schwefelsäure. Man erhitzt bis zum Rauchen, verdünnt nach Abkühlung mit 5 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser und füllt die Lösung in einem 500 ml-Meßkolben bis zur Marke mit Wasser auf. Davon pipettiert man 5 ml in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben, gibt dazu 1 ml Natriumacetatlösung (500 g/l), 15 ml Wasser und 50 ml Reagenslösung (s. u.), erhitzt 5 min auf 85—90° C und läßt über Nacht stehen. Danach überführt man mit 10 ml Wasser in einen Schüttelzylinder und extrahiert die Lösung mit genau 25,0 ml Toluol. Den Extrakt schüttelt man je einmal mit 20 ml Citronensäure-Essigsäure (30 g Citronensäure + 50 g Eisessig in 500 ml) und mit 20 ml 10%iger Essigsäure, dreimal mit je 20 ml 2 n Sodalösung und mißt nach sorgfältiger und vollständiger Phasentrennung die Extinktion der Toluolphase bei 530 mμ gegen Toluol. — Die *Reagenslösung* bereitet man aus 300 ml Natriumcitratlösung (250 g Na-Citrat + 25 ml 10 n Na_2CO_3/500 ml H_2O), 50 ml Eisessig, 10 ml einer essigsauren 1%igen Lösung von β-Nitroso-α-naphthol und 100 ml Wasser. Man erhitzt die Mischung auf 85—90° C, läßt einige Stunden stehen, filtriert und verdünnt auf 500 ml. H. Specker

Um den Lithiumgehalt in Silicatgestein flammenphotometrisch zu bestimmen, schließen R. B. Ellestad und E. L. Horstman[2] eine Einwaage von 0,5 g der pulverisierten Probe in einem 50 ml-Platintiegel durch vorsichtiges Abrauchen mit konz. Schwefelsäure, Flußsäure sowie einem Tropfen Salpetersäure auf. Nach Abkühlung gibt man 2 ml Wasser und 0,1 ml Schwefelsäure zu und erhitzt nochmals bis zum Rauchen und wiederholt dies nach Zusatz von 5 ml Wasser. Der Rückstand wird danach mit 25—30 ml Wasser solange unter gelegentlichem Umrühren erhitzt, bis alle löslichen Salze in Lösung sind. Man füllt mit Wasser auf 70 ml auf und fügt zur Fällung von Eisen und Aluminium knapp unter dem Siedepunkt basisches Bleicarbonat bis zum Umschlag von Methylrot zu. Die Lösung wird nun

[1] Chim. analytique **37**, 372—374 (1955). Irsid, Saint-Germain-en-Laye (Frankr.).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1229—1231 (1955). Lithium Corp. of America, Inc., Minneapolis, Minn. und Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen, bis ungefähr 125 ml Filtrat vorliegen. Das Filtrat wird auf 30 ml eingedampft, nochmals filtriert und dann auf 50 ml aufgefüllt. Zur spektralen Zerlegung und zur Anregung benutzen die Verff. ein Beckman DU-Spektralphotometer mit einem FISHER-Brenner, der mit einem Luft-Leuchtgasgemisch betrieben wird. Gemessen wird bei 671 mμ mit einer Spaltbreite von 0,4 mm. In bezug auf die Störungen durch Natrium und Kalium wird unterschieden zwischen einer reinen Anhebung des Untergrundes an der Stelle 671 mμ und einer Beeinflussung der Emission der Lithiumlinie durch Natrium und Kalium. Die erste Störung wird dadurch umgangen, daß die Untergrundintensität als Funktion des Natrium- bzw. Kaliumgehaltes an Proben ohne Lithium bei der fraglichen Wellenlänge gemessen wird und später von den Messungen der unbekannten Proben subtrahiert wird. Störungen durch Beeinflussung der Emission werden dadurch vermieden, daß zum Vergleich der Proben Eichproben mit ungefähr gleichen Kalium- und Natriumgehalten herangezogen werden. Die jeweiligen Gehalte werden durch eine vorangehende ungefähre flammenphotometrische Analyse ermittelt. Es wird angegeben, daß Magnesiumgehalte bis zu 360 ppm keinerlei Störungen verursachen. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,001% Lithium in der Probe. F. ROSENDAHL

Die Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten durch Fällung des Salzes der Silicomolybdänsäure mit 5,6-Benzochinaldin oder 8-Oxychinaldin ist von A. K. MAJUMDAR und S. BANERJEE[1] untersucht worden. Die wenig löslichen, stabilen, nicht hygroskopischen Salze können direkt nach dem Trocknen bei 110° C ausgewogen werden. Sie entsprechen dann den Formeln $H_4SiO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,C_{14}H_{11}N$ bzw. $H_4SiO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 4\,C_{10}H_9ON$. Auch bei 150° C ist der Gewichtsverlust noch gering. Bei 550° C entsteht das Anhydrid der Silicomolybdänsäure. — *Arbeitsvorschrift mit 5,6-Benzochinaldin.* Man schmelzt Probesubstanz entsprechend einer Menge von 3—10 mg SiO_2 mit 100 mg Natriumcarbonat ½ Std im Platintiegel und löst nach dem Abkühlen in 5 ml warmem Wasser. Diese Lösung fügt man unter Rühren zu einer Mischung von 6—8 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 1,5 ml 6 n Salzsäure, füllt auf 50 ml auf und erhitzt die Lösung 5 min auf dem Wasserbad. Dann fügt man unter starkem Rühren 6 ml 6 n Salzsäure und 6—8 ml Benzochinaldinlösung hinzu (2%ige Lösung der Base in 100 ml 0,25 n Salzsäure, die vor Gebrauch auf dem Wasserbad erwärmt wird, um etwa auskristallisiertes Hydrochlorid zu lösen). Nach 10 min dauerndem Erhitzen auf dem Wasserbad dekantiert man die überstehende Lösung durch einen gewogenen Filtertiegel, wäscht 3mal dekantierend mit heißer 1%iger Salzsäure und fügt dann 100 ml Wasser zum Niederschlag im Becherglas. Zur Zerstörung des Molybdates der Base macht man schwach ammoniakalisch, wobei die Temperatur der Lösung 30° C nicht übersteigen darf. Oben bildet sich eine weiße Emulsion der Base, während das gelbe Silicomolybdat am Boden liegen bleibt. Man dekantiert erneut durch den Filtertiegel, wäscht 6mal mit kalter 1%iger Ammoniaklösung, 3 mal mit Wasser und 3 mal mit kalter 1%iger Salzsäure. Dann spült man den Niederschlag mit heißer 1%iger Salzsäure in den Tiegel, wäscht zunächst damit 4mal und dann mit heißem Wasser säurefrei. Schließlich trocknet man oder verglüht unter Zufuhr von Luft. — *Arbeitsvorschrift mit 8-Oxychinaldin.* Die Probe, die 1—3 mg SiO_2 enthalten soll, wird wie oben beschrieben geschmolzen und gelöst. Man gießt diese Lösung in eine Mischung von 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 1,2 ml 6 n Salzsäure, füllt auf 75 ml auf, erwärmt 10 min auf 60° C und setzt erst 25 ml 8-Oxychinaldinlösung (1%ige Lösung der Base in 0,25 n Salzsäure) und dann 20 ml 10%ige Salzsäure

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 424—426 (1955). College Eng. Technol., Bengal, Calcutta (Indien).

hinzu. Man erhitzt nochmals 15 min auf dem Wasserbad, kühlt dann ab, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht 5 mal mit kaltem Wasser und trocknet oder verglüht wie oben. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. BARBARA GRÜTTNER

Zur Schnellbestimmung der Kieselsäure in Silicaten, Gesteinen, Erzen, Schlacken, feuerfesten Stoffen, usw. verbesserte I. SAJÓ[1] die Methode von F. KORDON[2], (vgl. auch H. GOTÔ und Y. KAKITA[3]) deren heikler Punkt das säurefreie Auswaschen des Kaliumsilicohexafluorids ist. Das Auswaschen gelingt durch Anwendung einer alkoholischen Kaliumchloridlösung (70 g cyanfreies Kaliumchlorid in 500 ml Wasser gelöst, mit 500 ml Alkohol vermischt, nach 1—2 Tagen filtriert, mit 5 ml 0,01%iger Methylrotlösung versetzt und mit Natronlauge bzw. Salzsäure auf den Umschlagspunkt eingestellt). Mit dieser Waschflüssigkeit kann der Niederschlag auch in Gegenwart größerer Aluminium- und Titanmengen verlustlos säurefrei ausgewaschen werden. — *Ausführung.* Die Lösung der mit Kaliumhydroxyd erhaltenen Schmelze (KOH ist besser als NaOH), deren Volum 50—60 ml nicht überschreiten soll, (oder falls eine Stammlösung bereitet wird, werden 50 bis 100 ml verwendet), wird mit 10 ml konz. Salzsäure und 10 ml Salpetersäure (1,4) versetzt und 1—2 min gekocht. Nach Abkühlung auf 30—40° C spült man die Lösung in einen Becher aus Kunststoff (Polystyrol oder Polyäthylen), rührt mit einem magnetischen Rührer kräftig und gibt etwa 1 g Natriumfluorid dazu. Nach dessen Auflösung wird die Lösung mit Kaliumchlorid übersättigt (2—3 g im Überschuß) und durch einen Porzellantrichter von 40—50 mm ⌀, in welchem auf ein eingelegtes Filtrierpapier eine 2—3 mm dicke Filterbreischicht gesaugt worden ist, abfiltriert, alsdann der Becher und auch der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit säurefrei gewaschen. Der Niederschlag wird samt Filter in 4—500 ml heißes, ausgekochtes, mit 1 ml 1%iger Phenolphthaleinlösung versetztes und mit Natronlauge auf schwache Rosafarbe eingestelltes Wasser gebracht, kräftig geschüttelt und mit 0,0665 n Natronlauge auf schwache Rosafarbe titriert. Bei 1 g Einwaage entspricht 1 ml der Maßlösung 0,01% SiO_2. Ist neben der Kieselsäure viel Aluminium oder Titan zugegen, so wird die Lösung vor Zugabe des Natriumfluorids mit 5 ml 20%iger Calciumchloridlösung versetzt. Die Waschflüssigkeit kann leicht regeneriert werden, indem mit Kalk die Metallhydroxyde und Fluorid ausgefällt werden und die reine Lösung wieder mit Alkohol vermischt wird. Das Verfahren ist sehr rasch und die Ergebnisse sind oft besser als die gravimetrischen. J. PLANK

Eine quantitative radiochemische Methode zur Bestimmung der wichtigsten natürlich radioaktiven Bestandteile in Erzen und Mineralien beschreibt J. N. ROSHOLT jr.[4]. Die Methode beruht im wesentlichen darauf, daß die Glieder einer radioaktiven Zerfallsreihe, etwa der Uran-Radiumreihe, in Gruppen zusammengefaßt werden, an deren Kopf jeweils ein langlebiges Ausgangsisotop steht, das mit allen seinen zur jeweiligen Gruppe gehörigen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht steht. Durch radiometrische Auswertung nach einer vorausgegangenen H_2S-Trennung lassen sich die einzelnen Gruppen unterscheiden. F. WEIGEL

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **6**, 243—250 (1955). Inst. ind. Eisenforsch., Budapest.

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **18**, 139 (1945); vgl. diese Z. **129**, 443 (1949).

[3] Sci. Rep. Tôhoku Univ., Ser. A, **1**, 175 (1949); vgl. diese Z. **135**, 136 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1307—1311 (1954). Geological Survey, Denver, Colo.